

**W. Theilheimer**

**Synthetische Methoden  
der Organischen Chemie**

**3**

**Basel - Verlag von S. Karger - New York**

CFTRI-MYSORE



1799

Synthetic method





W. Theilheimer

# Synthetische Methoden der Organischen Chemie

Repertorium  
3

Mit Titeln der Bände 1 und 2 und Generalregister  
With English Index Key



1949

---

BASEL

S. KARGER

NEW YORK

1799 ✓

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Copyright 1949 by Karger AG, Verlag, Basel

Printed in Switzerland

E1,5:4

N48.3

CFTRI-MYSORE



1799

Synthetic method...

Druck: Friedrich Reinhardt AG, Basel



### *Aus dem Vorwort zum 1. und 2. Band*

In der mit diesem Band beginnenden Buchreihe sollen neue Methoden zur Synthese organischer Verbindungen, Verbesserungen bekannter und auch bewährte ältere Methoden, die sich in den in Fachzeitschriften veröffentlichten Originalarbeiten verstreut vorfinden, laufend registriert werden.

Aufbauend auf der Weygandschen Systematik wurde versucht, alle Reaktionen an Hand weniger einfacher, wenn auch rein formaler Richtlinien zu ordnen. Dies führte zur Ausarbeitung von Reaktions-Formelzeichen, die sich im Gegensatz zu den bisherigen Trivial- bzw. Autorennamen, wie Oxydation, Friedel-Crafts-Synthese, systematisch anordnen lassen. Man kann so die Methoden, ohne ihren Namen zu kennen, mittels des Formelzeichens auffinden.

Benutzer, die an die alten Bezeichnungen gewöhnt sind, finden diese im ausführlichen alphabetischen Register, das in vielen Fällen den Gebrauch der Systematik entbehrlich machen und besonders zum Aufsuchen komplizierter Reaktionen mit Vorteil benutzt werden dürfte. Da die Sammlung für die Handbibliothek am Arbeitsplatz im Laboratorium gedacht ist, soll sie eine rasche Orientierung gestatten, ohne daß fürs erste die Literatur der Instituts- oder Werkbibliothek herangezogen werden muß. Neben der systematischen Registrierung der Methoden werden deshalb im alphabetischen Register auch Synthesen durch ihre Ausgangs- und Endprodukte registriert. Dies ermöglicht es, im Text, innerhalb der Reaktionszeichen, nach einem weiteren methodischen Kriterium, nämlich den Hilfsstoffen, einzuteilen. Neuartig ist ferner die Registrierung der komplizierten Verbindungen. Auf Sammelbegriffe wie Aufbau, Austausch, Heterocyclen sei noch besonders hingewiesen.

Die Referate beschränken sich auf das zur Beurteilung der Zweckmäßigkeit einer Synthese Notwendige, wie Zahl und Art der Reaktionsstufen, die Ausbeute, wichtige, die Methode betreffende Literatur usw. Vor Ausführung einer bestimmten Synthese ist es deshalb erforder-



lich, das Zentralblatt oder ein anderes Referatenblatt und, wenn möglich, auch die Originalarbeit zu Rate zu ziehen. Um Wiederholungen zu vermeiden, wurden bei der Anwendung einer Methode in ähnlichen Fällen diejenigen ausgewählt, die am ausführlichsten beschrieben sind und die besten Ausbeuten geben. Synthesen, die in ihre Stufen zerlegt und an verschiedenen Stellen eingeordnet sind, können mit Hilfe der Vermerke *Ausg. f.* und *Darst. s.* zusammengesetzt werden.

Basel, im November 1945 und Februar 1948.

W. Th.

### *Vorwort zum 3. Band*

Dieser 3. Band der «Synthetischen Methoden» umfaßt hauptsächlich Referate von Arbeiten aus den Jahren 1946/47 mit einigen Ergänzungen aus dem Jahre 1948. Amerikanische Arbeiten wurden besonders berücksichtigt als Ausgleich für ihr Fehlen im 2. Band. Aus Zeitmangel wurde jedoch auf das Durcharbeiten früherer Jahrgänge amerikanischer Zeitschriften verzichtet, zumal sich gute Methoden meistens in den folgenden Jahrgängen wiederholen. Sollten wichtige Methoden in unserer Sammlung vermißt werden, dann bitten wir, uns darauf aufmerksam zu machen, damit wir sie in künftigen Bänden nachholen können.

Dieser Band enthält auch alle Titel der beiden vorhergehenden Bände, so daß in vielen Fällen das dreimalige Aufsuchen einer Methode in jedem Band auf ein einmaliges Nachschlagen im 3. Band reduziert werden kann.

Um das Material nicht zu sehr auf Kosten der Uebersicht anschwellen zu lassen, werden Veröffentlichungen, die nicht ganz in den Rahmen der «Synth. Meth.» passen und die in den Sachregistern der Referatenblätter leicht aufgefunden werden können, nicht aufgenommen. Arbeiten aus schwerer zugänglichen und lesbaren Zeitschriften, wie z. B. den russischen, werden im allgemeinen nur dann referiert, wenn die betreffende Methode sonst nirgends beschrieben ist. Fortsetzungen bereits aufgenommener Arbeiten, die nichts wesentlich Neues bringen, werden nicht mehr referiert, evtl. aber an der Stelle der aufgenommenen Arbeit zitiert. Diese kurzen Literaturzitate sind im 3. Band neueingeführt. Da sie keine eigenen Nummern haben, sind sie im alphabetischen Register nicht enthalten. Es empfiehlt sich deshalb bei Benutzung einer Methode aus den beiden ersten Bänden, auch



an der betreffenden systematischen Stelle des 3. Bandes nachzusehen, ob dort nicht neuere Literatur zitiert ist.

Wie in den vorhergehenden Bänden sind Doppelbindungen in Ringen weggelassen worden, wenn dadurch keine Mißverständnisse entstehen können.

Da es voraussichtlich nicht möglich sein wird, auch eine englische Ausgabe dieses Bandes zu veröffentlichen, ist dem Register ein englischer Schlüssel angefügt worden. Der englisch-sprachige Benutzer wird außerdem die meist in dieser Sprache abgefaßten Originalarbeiten zu Hilfe nehmen können.

An dieser Stelle sei den Herren mein besonderer Dank ausgesprochen, die mir seit Beginn der «Synth. Meth.» die laufenden Jahrgänge der Zeitschriften zugänglich gemacht und mir einen Arbeitsplatz in Bibliotheksnähe zur Verfügung gestellt haben: Prof. Dr. H. Erlenmeyer und Prof. Dr. T. Reichstein, Chemische Anstalt der Universität Basel, Prof. Dr. R. C. Elderfield, Department of Chemistry, Columbia University, New York City, und Dr. J. A. Aeschlimann, Director of Chemical Research, Hoffmann-LaRoche, Inc., Nutley, New Jersey, wo ich gegenwärtig an der Fortsetzung der «Synth. Meth.» arbeite.

Herrn und Frau Dr. Sorkin-Brügger habe ich wiederum für das Korrekturlesen zu danken.

Für die großzügige Förderung meiner Arbeit an dieser Buchreihe bin ich den folgenden amerikanischen Firmen zu Dank verpflichtet:

Abbott Laboratories, North Chicago, Ill.  
 Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y.  
 Givaudan-Delawanna, Inc., Delawanna, N. J.  
 B. F. Goodrich Co., Akron, Ohio.  
 Heyden Chemical Corporation, New York.  
 Hoffmann-LaRoche, Inc., Nutley, N. J.  
 Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio.  
 Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn, N. Y.  
 Sharp & Dohme, Inc., Philadelphia, Pa.  
 Shell Development Co., San Francisco, Cal.  
 The Upjohn Co., Kalamazoo, Mich.

Nutley, New Jersey, USA., im Juni 1949.

W. Th.



## Systematik

Für die Reihenfolge der Methoden gelten folgende Richtlinien:

### 1. Reaktionszeichen.

Die Einteilung erfolgt zuerst nach den Bindungen, die bei einer Reaktion entstehen. Diese erscheinen im Reaktions-Formelzeichen in Gestalt ihrer beiden Elementsymbole, z. B. die Bindung zwischen Wasserstoff und Stickstoff als HN. Die Reihenfolge der Elemente ist die gleiche wie im Chemischen Zentralblatt und in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie: H, O, N, Hal (Halogene), S, Ü (Übrige Elemente). C steht an letzter Stelle.

Das «*Prinzip der letzten Stelle*» bestimmt die Reihenfolge der Elementsymbole und ist auch sonst nach Möglichkeit immer angewandt worden.

Die Methoden zur Herstellung einer bestimmten Bindung werden nach ihrer Bildungsweise eingeteilt. Es werden 4 Fälle unterschieden: Aufnahme ( $\Downarrow$ ), Umlagerung ( $\curvearrowright$ ), Austausch ( $\leftrightarrow$ ) und Abgabe ( $\Uparrow$ ).

Die weitere Einteilung ergibt sich aus den Bindungen, die bei der Reaktion gelöst werden. Von den Elementen, die an diesen Bindungen beteiligt sind, werden im allgemeinen bei Aufnahme und Umlagerung zwei, bei Austausch und Abgabe eines in das Reaktionszeichen aufgenommen.

Die Bildung des Reaktionszeichens wird durch folgende vereinfachende Annahmen erleichtert:

1. Die Bindungen für die Registrierung ergeben sich rein formal aus den Strukturformeln, ohne daß auf Reaktionsmechanismen Rücksicht genommen wird.

2. Doppel- und Dreifachbindungen werden 2 bzw. 3 Einfachbindungen gleichgesetzt.

3. Es werden in der Regel nur stabile organische Verbindungen berücksichtigt, Zwischenprodukte, wie z. B. Grignard-Verbindungen, Na-Malonester und anorganische Reaktionspartner, wie z. B. Salpetersäure, werden deshalb nicht zur Bildung des Reaktionszeichens herangezogen.

### Beispiele

siehe Band 2, Seite VI

### Systematische Uebersicht

siehe Seite 411



## 2. Hilfsstoffe.

Eine weitere Unterteilung, die im Reaktionszeichen nicht mehr zum Ausdruck kommt, wird nach den für die Reaktion charakteristischen Hilfsstoffen vorgenommen. Ihre Reihenfolge richtet sich im wesentlichen nach dem periodischen System. Hilfsstoffe, die sich aus mehreren Bestandteilen zusammensetzen, werden nach demjenigen eingeteilt, der für die Reaktion verantwortlich ist, z. B. steht  $\text{KMnO}_4$  bei Mn,  $\text{NaClO}$  bei Cl. Geht ein Bestandteil des Hilfsstoffs in das Reaktionsprodukt ein, dann ist der Rest als Träger dieses Bestandteils für die Einordnung maßgebend; das ist z. B. bei einer Chlorierung mit  $\text{PCl}_5$  Phosphor, bei einer Nitrosierung mit  $\text{NaNO}_2$  Natrium.

3. Innerhalb dieser Unterteilung sind die einzelnen Referate von einfachen zu komplizierten Beispielen fortschreitend angeordnet.

4. Treten bei einer Reaktion Veränderungen an mehreren Bindungen ein, wie z. B. bei Ringschlüssen, oder kann sie auf verschiedene Art durchgeführt werden, dann wird sie, falls notwendig, an mehreren Stellen eingeordnet. Das Hauptzitat steht in diesen Fällen in der Regel an der letzten Stelle; an den übrigen Stellen befinden sich Hinweise auf dieses.

## Alphabetisches Register

Im alphabetischen Register finden sich als Schlagworte Methoden, Verbindungsklassen, Reagenzien und dgl.; Einzelverbindungen und Autoren, soweit nicht eine Methode nach ihnen benannt ist, sind, wie bisher, in den Registern der Referatenblätter zu suchen. Auf *kompliziertere Verbindungen*, z. B. mit mehreren funktionellen Gruppen, ist bei den entsprechenden einfacheren Verbindungen unter «spezielle» hingewiesen, z. B. bei Carbonsäuren auf Aminocarbonsäuren. Beginnend mit diesem Band sind unter der Bezeichnung «spezielle m. a. W. s.» nur solche Verbindungen aufgeführt, die einen anderen Wortanfang haben und deshalb an einer anderen Registerstelle stehen. Methoden zur Synthese eines bestimmten *Endprodukts* findet man beim Schlagwort dieses Endprodukts unter «aus» registriert, z. B. Carbonsäuren aus Alkoholen, Kohlenwasserstoffen. Synthesen, die sich mit einem bestimmten *Ausgangsmaterial* ausführen lassen, sind bei dem Schlagwort des Ausgangsmaterials unter «Ausg. f.» = Aus-



## VIII

gangsmaterial für (die Darstellung von ...) zu suchen, z. B. Alkohole, Ausg. f. Ketone, Carbonsäuren.

Die Bezeichnungen der Verbindungsklassen beziehen sich in der Regel nur auf funktionelle Gruppen, die bei der Reaktion verändert werden. Eine Reaktion, bei der aus einer Aminocarbonsäure ein Aminoalkohol entsteht, wird demnach unter «Alkohole aus Carbonsäuren» bzw. «Carbonsäuren, Ausg. f. Alkohole» registriert. Ringbezeichnungen können sich auch auf die entsprechenden hydrierten Ringe beziehen. Sind hydrierte Ringe aber besonders aufgeführt, dann ist bei ihnen, wie auch in einigen anderen Fällen, von der Inversion Gebrauch gemacht worden, wie sie in den Sachregistern der «Chemical Abstracts» üblich ist. Z. B. stehen Dihydrofurane unter Furane, Dihydro-. Griechische Buchstaben und Einzelbuchstaben, die vom eigentlichen Namen durch Bindestrich getrennt sind, werden bei der alphabetischen Anordnung nicht berücksichtigt, z. B. stehen «O-Acetyl-derivate» unter A.

### **Abkürzungen**

siehe Seite 406.



## Herstellung der H—O-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Wasserstoff und Kohlenstoff**      HO  $\Downarrow$  HC  
s. OC  $\Downarrow$  HC

**Anlagerung an Sauerstoff**      HO  $\Downarrow$  O

*Nickel*      Ni

**Oxyverbindungen aus Peroxyden**       $\leftarrow$   
s. 2, 1

**Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff**      HO  $\Downarrow$  ON

*Phenylhydrazin*       $\leftarrow$

**Dioxyindole aus Isatogenen**       $\leftarrow$   
s. 2, 2

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff**      HO  $\Downarrow$  OC  
s. HC  $\Downarrow$  OC, OC  $\Downarrow$  OC, NC  $\Downarrow$  OC, SC  $\Downarrow$  OC, CC  $\Downarrow$  OC.

### Austausch

**Stickstoff  $\uparrow$**       HO  $\uparrow\uparrow$  N

*Natriumjodid*      NaJ

**Abspaltung der Nitratgruppen  
von Kohlehydrat-salpetersäureestern**       $\leftarrow$   
s. 2, 3

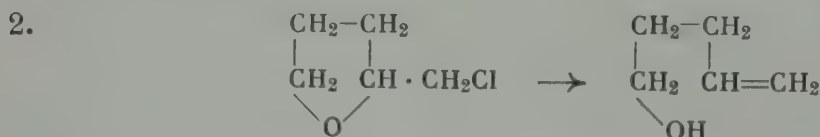
*Zink/Eisen*      Zn/Fe  
s. 2, 4

*Aluminiumpulver*      Al  
**Naphtole aus Diazo-oxyden**       $\leftarrow$   
s. 2, 104

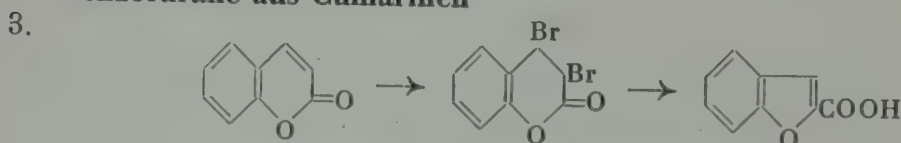


**Palladium-Kohle****Pd-C****Spaltung von Salpetersäureestern** $\text{ONO}_2 \rightarrow \text{OH}$ 

1. Mit Pd-Kohle können Salpetersäureester bei Zimmertemp. u. mäßigem Überdruck so hydriert werden, daß die Reduktion bei molekularem  $\text{N}_2$  aufhört. Es wurden in fast quantitativer Ausbeute Sacharose, Laevoglucosan u. Methylglucosid aus den vollnitrierten Derivaten erhalten. (L. P. Kuhn, Am. Soc. 68, 1761 (1946).)

**Halogen  $\nabla$** **HO  $\nabla$  Hal****Natrium****Na****Furanring-Oeffnung****C**

Na-Pulver in wasserfreiem Ae. unter schnellem Rühren und Eiskühlung tropfenweise innerhalb 5 Stdn. mit Tetrahydrofurfurylchlorid (Darst. s. 459) in wasserfreiem Ae. versetzt u. noch 2 Stdn. weitergerührt  $\rightarrow$  4-Penten-1-ol. A: 76–83%. (L. A. Brooks u. H. R. Snyder, Org. Synth. 25, 84 (1945).)

**Alkoh. Kalilauge****KOH****Benzofurane aus Cumarinen** $\leftarrow$ 

Zu einer Lsg. von Cumarin in Chlf. bei Zimmertemp. innerhalb 3 Stdn. unter gutem Rühren  $\text{Br}_2$  in Chlf. getropft u. überschüssiges  $\text{Br}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entfernt  $\rightarrow$  Cumarin-dibromid (A: 70%) zu einer Lsg. von KOH in abs. Alk. unterhalb  $20^\circ$  unter gutem Rühren innerhalb ca. 30 Min. gegeben u. unter weiterem Rühren  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Cumarilsäure (A: 82–88%). (R. C. Fuson, J. W. Kneisley u. E. W. Kaiser, Org. Synth. 24, 33 (1944).)

**Natriumsulfit****Sulfinsäuren aus Sulfonsäurechloriden** $\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{SO}_2\text{H}$ 

s. 1, 5, 581

**Schwefel  $\nabla$** **HO  $\nabla$  S****Natriumamalgam****Na, Hg****Detosylierung** $\text{OTs} \rightarrow \text{OH}$ 

s. 2, 6.



Natriumalkoholat

NaOR

**Detosylierung bei schwer spaltbaren Verbindungen**

s. 2, 7

**Kohlenstoff  $\nabla$** **HO  $\nabla$  C**

Natrium

Na

**Verseifung von Benzoylderivaten**OBz  $\rightarrow$  H

s. 2, 8

Natronlauge

NaOH

**Desacetylierung**OAc  $\rightarrow$  OH

s. 3, 227

**Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**COOR  $\rightarrow$  COOH

s. 2, 823

**Cumarinring-Oeffnung**

C

s. 1, 104

Kalilauge

KOH

**Desacetylierung**OAc  $\rightarrow$  OH

s. 2, 9; 3, 227

**Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**COOR  $\rightarrow$  COOH

s. 2, 10/11

aus schwerverseifbaren

**Carbonsäureestern**

s. 2, 21, 21

**Ketone aus Oxidverbindungen** $\leftarrow$ 

s. 2, 13

Natriumalkoholat

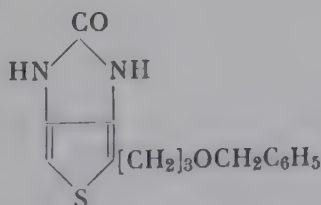
NaOR

**Desacetylierung bei Glykosiden**OAc  $\rightarrow$  OH

s. 1, 1

Natrium/fl.  $\text{NH}_3$ Na/ $\text{NH}_3$ **Spaltung von Benzyläthern**ROR  $\rightarrow$  ROH

4.



Zu einer Lsg. von 2'-Keto-3,4-imidazolido-2- $\gamma$ -benzyl-oxypropylthiophen in fl.  $\text{NH}_3$  unter Rühren Na in kleinen Stücken zugegeben, unmittelbar hierauf  $\text{NH}_4$ -Chlorid zugefügt und  $\text{NH}_3$  bei Zimmertemp verdampfen gelassen  $\rightarrow$  2'-Keto-3,4-imidazolido-2- $\gamma$ -oxypropylthiophen. A: 83,5 %. (L. C. Cheney J. R. Piening, Am. Soc. 67, 2252 (1945).)

*Alkali in Pyridin*  $\leftarrow$

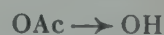
### **Aetherspaltung**

s. 1, 2

*Kaliumcarbonat*



### **Desacetylierung**



s. 2, 14

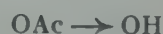
**Vorsichtige Abspaltung der Carbäthoxyl-Gruppe**  $\text{OCOOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{OH}$

s. 2, 15

*Kaliumhydrogencarbonat*



### **Partielle Verseifung**



s. 1, 3

### **Desacetylierung bei Glykosiden**

s. 1, 220

*Methylmagnesiumjodid*



### **Aetherspaltung**

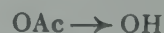


s. 2, 20

*Bariumhydroxyd*



### **Desacetylierung**



s. 2, 16/7

### **Desacetylierung bei Glykosiden**

s. 1, 217

**Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**



s. 3, 81

*Bariummethylat*



### **Desacetylierung**



s. 1, 5

### **Desacetylierung bei Glykosiden**

s. 1, 4



**Debenzoylierung bei Glykosiden**

5. 2,3,4-Tribenzoyl-methyl- $\alpha$ -d-rhamnopyranosid (Darst. s. 66) mit Ba-Methylat in Methanol 30 Min. geschüttelt und 24 Stdn. bei 25° stehen gelassen  $\rightarrow$  Methyl- $\alpha$ -d-rhamnopyranosid. A: 94%. (W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 628 (1946).)

Aluminiumchlorid

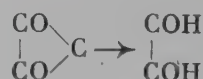
**Aetherspaltung**

s. 1, 6/7; 2, 18

Essigsäure

**Partielle Verseifung von Polyacetalen**

s. 2, 19



Ameisensäure/Acetylchlorid

**Schonender Abbau methylierter Polysaccharide**

s. 1, 8

Pyridin-hydrochlorid

**Aetherspaltung**

s. 1, 9; 2, 20/1

Phosphor/Jodwasserstoffsäure

**Aetherspaltung**

s. 3, 11

Schwefelsäure

**Spaltung von Methyläthern**

6. 3,5-Dinitroanisol mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 Stdn. im Ölbad auf 145° erhitzt  $\rightarrow$  3,5 Dinitrophenol. A: 90%. (P. E. Verkade u. P. H. Witjens, R. 65, 361 (1946).)
7. 6-Methoxylepidin mit 60%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 Stdn. bei 135—137° gelinde gekocht  $\rightarrow$  6-Oxylepidin. A: quantitativ. (M. A. Clapp u. R. S. Tipson, Am. Soc. 68, 1332 (1946).)

**Glykosidspaltung**

8.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{OH}$

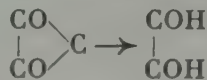
$\alpha$ -Methyl-d-mannosid in 2-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Stde. mit Wasserdampf destilliert und hierauf mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert  $\rightarrow$  d-Mannose. A: 60—70%. (J. T. Sheehan u. W. Freudenberg, Org. Synth. 22, 86 (1942).)

9. Monomethyl- $\beta$ -methylarabinosid mit 20 Teilen 5%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Stdn. gekocht und mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert  $\rightarrow$  Methylarabinose. A: 90%. —

Die Hydrolyse mit HCl gab wegen der Bildung von Furfuralderivaten geringe Ausbeuten. (M. A. Oldham u. J. Honeyman, Soc. 1946, 986).)

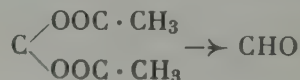
### Spaltung von Acetalen

s. 1, 290; 2, 22/3; 3, 711



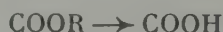
### Aldehyde aus Aldehydacetaten

s. 3, 150



### Carbonsäuren aus Carbonsäureestern

s. 2, 24



### Salzsäure

HCl

### Glykosidspaltung

s. 1, 10; 2, 25/6

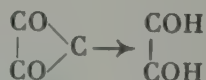


### Spaltung von Trityläthern

s. 1, 216; 2, 27

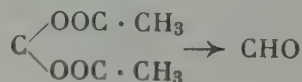
### Spaltung von Acetalen

s. 2, 28.



### Aldehyde aus Aldehydacetaten

s. 1, 166; 3, 150



### Partielle Desacetylierung

s. 2, 29



### Debenzoylierung

s. 2, 30



### Bromwasserstoffsäure

HBr

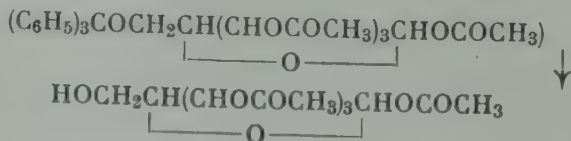
### Aetherspaltung

s. 1, 11/2; 2, 31



### Spaltung von Trityläthern

10.



6-Trityl-1, 2, 3, 4-tetraacetyl- $\beta$ -d-glucose (Darst. s. 212) in der Wärme in Essigsäure gelöst, auf ca. 10° gekühlt, eine gesätt. Lsg. von HBr in Essigsäure zugegeben, ca. 45 Sek. geschüttelt, sofort filtriert u. in kaltes W. gegossen  $\rightarrow$  1, 2, 3, 4-Tetraacetyl- $\beta$ -d-glucose. A: 55%. (D. D. Reynolds u. W. L. Evans, Org. Synth. 22, 56 (1942).)

s. a. 2, 249



**Oxycarbonsäuren aus Methoxynitrilen**

←

s. 2, 236

*Jodwasserstoffsäure/Phosphor**HJ/P***Spaltung von Methyläthern**

ROR → ROH

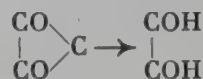
11. N-Methyl-(3-methoxy-4-oxybenzyl)-alanin (Darst. s. 610) in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit rotem P und einer Mischung von Acetanhydrid u. HJ (D. 1, 7) 3 Std. gelinde gekocht → N-Methyl-3, 4-dioxyphenylalanin. A: 82%. (V. Deulofeu u. T. J. Guerrero, Org. Synth. 22, 89 (1942).)

*Nickel**Ni***Spaltung von Benzyläthern**

s. 2, 32

**Spaltung von Acetalen**

s. 2, 33/4

*Palladium-Calciumcarbonat**Pd · CaCO<sub>3</sub>***Spaltung von Benzyläthern**

ROR → ROH

s. 2, 35

*Palladium-Kohle**Pd-C*

s. 1, 13/4

**Spaltung von Trityläthern**

s. 1, 216

**Abgabe****Sauerstoff ↑**HO  $\uparrow$  O*Natriumsulfit**Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>***Alkohole aus Peroxyden**

OOH → OH

s. 1, 15/6

## Herstellung der H—N-Bindung

### Aufnahme

#### Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff

HN ↓ ON

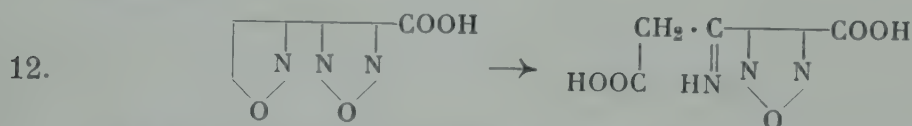
Natriumalkoholat

NaOR

Isoxazolring-Oeffnung

Furazane

C



0,9 g 4-(3-Isoxazolyl)-3-furazan-carbonsäure mit einer Lsg. von Na in abs. Alk. auf dem Dampfbad erwärmt u. über Nacht stehengelassen → 1,1 g Na-Iminomalonyl-furazan-carboxylat. (A. Quilico u. M. Freri, G. 76, 3 (1946).)

#### Anlagerung an Stickstoff

HN ↓ NN

Zinkstaub

Zn

Hydrazoverbindungen aus Azoverbindungen

N : N → NH · NH

Totalreduktion von Bisazoverbindungen

s. 1, 17

Milde Reduktion von empfindlichen Hydrazoverbindungen

s. 1, 18

Schwefelwasserstoff

H<sub>2</sub>S

Partielle Reduktion von Nitroazoverbindungen

s. 1, 19

Schwefeldioxyd

SO<sub>2</sub>

Hydrazinocarbonsäuren

NHNH<sub>2</sub>

s. 1, 261

Nickel

Ni

Reduktive Cinnolinring-Oeffnung

C

s. 2, 36



**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff**HN  $\Downarrow$  NCs. a. HC  $\Downarrow$  NC, OC  $\Downarrow$  NC, NC  $\Downarrow$  NC, HalC  $\Downarrow$  NC*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Thiazoline**

○

s. 1, 490

*Lithium*

Li

**Triazine**

s. 1, 285

*Ammoniak*NH<sub>3</sub>**Thioamide aus Nitrilen**CN  $\rightarrow$  CSNH<sub>2</sub>s. SC  $\Downarrow$  NC*Zinn*

Sn

**Chinolinring**

○

s. 2, 649

**Austausch****Sauerstoff  $\uparrow$** HN  $\Updownarrow$  O*Elektrolyse***Amine aus Nitroverbindungen**NO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\curvearrowright}$  NH<sub>2</sub>

s. 1, 292

*Natrium*

Na

**Amine aus Oximen**CHNOH  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

s. 2, 37

*Natriumamalgam*

Na, Hg

s. 1, 20

**Amine aus Nitroverbindungen**NO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 1, 28

*Zink*

Zn

**Amine aus Nitrosoverbindungen**NO  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 2, 39

**Hydroxylamine aus Nitroverbindungen**NO<sub>2</sub>  $\rightarrow$  NHOH

s. 2, 265; 3, 761

**Amine aus Nitroverbindungen**

s. 3, 537

**Alkylaminoverbindungen aus Nitroverbindungen**

s. 1, 21

**Asym. Hydrazine aus Nitrosaminen**

s. 1, 255; 2, 40

**Aluminium**

Al

**Amine aus Nitroverbindungen**

s. 1, 22

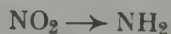
**Aluminiumamalgam**

Al, Hg

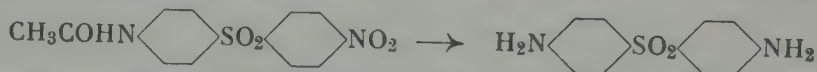
**Aminoacridine aus Nitroacridonen**

←

s. 1, 23

**Zinn(II)-chlorid** $\text{SnCl}_2$ **Amine aus Nitroverbindungen**

13.



p-Nitro-p'-acetamidodiphenylsulfon (Darst. s. 524) zu einer Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in konz. HCl gegeben u. nach anfängl. Kühlen 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  4,4'-Diaminodiphenylsulfon. A: 74–77%.

(C. W. Ferry, J. S. Buck u. R. Baltzly, Org. Synth. 22, 31 (1942).)

s. a. 2, 41/2

**Partielle Reduktion von Dinitroverbindungen**

s. 1, 24/5

**Hydrazinhydrat****Aminodisulfide aus Nitrodisulfiden**

14. Bis-(2-chlor-4-nitrophenyl)-disulfid mit einem großen Ueberschuß Hydrazin innerhalb 20 Stdn. umgesetzt  $\rightarrow$  Bis-(4-amino-2-chlorphenyl)-disulfid. A: 95%. (B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1264 (1946). S. a. R. Möhlau, H. Beyschlag u. H. Kohres, B. 45, 133 (1912).)

**Semicarbazide aus Nitroharnstoffen**

s. 2, 43

**Hydroxylamin****Amine aus Hydroxylaminen**

s. 3, 285

**Schwefel**

S

**Aminoaldehyde aus Nitrokohlenwasserstoffen**

s. 1, 162



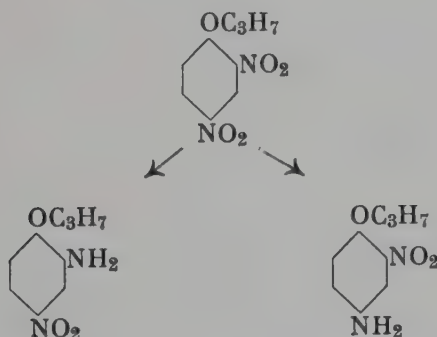
*Natriumsulfid**Na<sub>2</sub>S***Partielle Reduktion von Di- und Polynitroverbindungen**

15.



2,4-Dinitrophenol in W. mit  $\text{NH}_4$ -Chlorid u. ca. 28%ig.  $\text{NH}_3$  versetzt, auf  $85^\circ$  erhitzt, nach Abkühlen auf  $70^\circ$  portionsweise geschmolzenes 60%ig.  $\text{Na}_2\text{S}$  zugegeben, wobei man die Temp. schließlich bei  $80\text{--}85^\circ$  hält u. dann noch 15 Min. dabei beläßt  $\rightarrow$  2-Amino-4-nitrophenol. A: 64–67%. (W. W. Hartman u. H. L. Silloway, Org. Synth. 25, 5 (1945).)

16.



Zu einer Mischung von 1-n-Propoxy-2,4-dinitrobenzol u. W. unter kräftigem Rühren u. Kochen unter Rückfluß tropfenweise innerhalb 2 Stdn. eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}$  u. S. in W. gegeben u. noch 1 Stde. unter Rühren gekocht  $\rightarrow$  1-n-Propoxy-2-amino-4-nitrobenzol (A: 56%) u. 1-n-Propoxy-2-nitro-4-aminobenzol (A: 33%). (P. E. Verkade u. W. Meerburg, R. 65, 768 (1946).)

s. a. 1, 25; 2, 38

*Natriumhydrogensulfid**NaHS*

s. 2, 38

*Natriumhyposulfid**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>***Amine aus Nitroverbindungen** $\text{NO} \rightarrow \text{NH}_2$ 

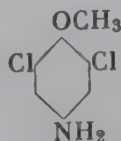
s. 1, 360

**Amine aus Nitroverbindungen** $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$ 

s. 1, 26; s. a. A. T. Peters, Soc. 1947, 742.

*Eisen**Fe*

17.



Eisenpulver in Alk.-W.-HCl 15 Min. zum Sieden erhitzt, hierauf unter Rühren innerhalb 45 Min. bei 60–70° allmählich 2,6-Dichlor-4-nitro-anisol (Darst. s. 230) eingetragen u. noch 1 Stde. gekocht → 4-Methoxy-3,5-dichloranilin. A: 96%. (C. de Traz, *Helv.* 30, 232 (1947).) s. a. 1, 27, 30; 2, 44

### **o-Aminoketone**

s. 2, 45

### **Eisen/Ferroion**

s. 2, 46

$Fe/Fe^{++}$

### **Nickel**

$Ni$

### **Amine aus Oximen**

**cis- u. trans-Isomere. Skitasche Regel**

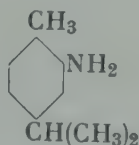
s. 2, 47

$CH:NOH \rightarrow CH_2NH_2$

### **Amine aus Nitroverbindungen**

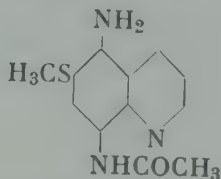
$NO_2 \rightarrow NH_2$

18.



2-Nitro-p-cymol mit Raney-Ni in abs. Alk. bei 100–120° u. 700–1500 lb. Druck ca.  $\frac{3}{4}$  Stdn. hydriert → 2-Amino-p-cymol. A: 87–90%. (C. F. H. Allen u. J. van Allan, *Org. Synth.* 22, 9 (1942).)

19.



5-Nitro-8-acetamino-6-chinolyl-methylsulfid in abs. Alk. mit Raney-Ni bei ca. 40 lb. Druck hydriert → 5-Amino-8-acetamino-6-chinolyl-methylsulfid. A: 91%. (H. Gilman u. a., *Am. Soc.* 68, 1577 (1946); s. a. 69, 2053 (1947).)

s. a. 1, 28/9; 2, 48, 77

### **Nickel, platinisiert**

$Ni/Pt$

### **Amine aus Oximen**

s. 3, 38

$CH:NOH \rightarrow CH_2NH_2$

### **Palladium**

$Pd$

20. Es wurde gefunden, daß bei der katalytischen Hydrierung von  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -oximinopropionsäure mit Pd-Kohle die Anwesenheit des Reaktionsprodukts, Phenylalanin, den Ablauf der Reaktion hemmt. (K. L. Waters u. W. H. Hartung, *J. org. Chem.* 10, 524 (1945).)



**Amine aus Nitroverbindungen**

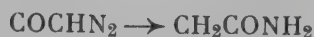
s. 1, 30

**Pd-Tierkohle-Katalysator**

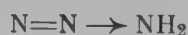
s. 2, 49

**Stickstoff  $\downarrow$** *Silbernitrat***Carbonsäureamide aus Diazoketonen**

s. 2, 216

*Natriumhyposulfit***Reduktive Spaltung von Azoverbindungen**

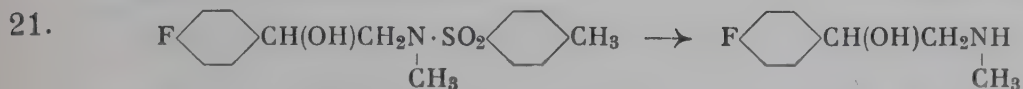
s. 1, 173

*Nickel*

s. 1, 398

**gleichzeitig Benzoylierung**

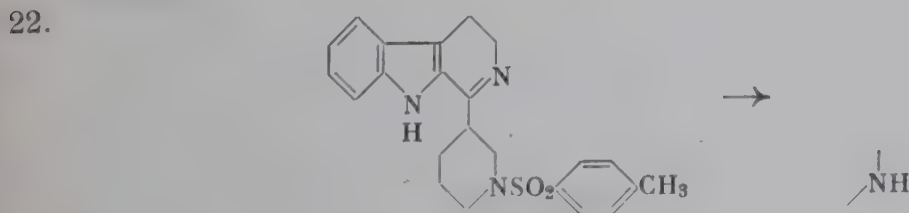
s. 2, 411

**Schwefel  $\downarrow$** *Natrium***Spaltung von Sulfonsäureamiden**

1-(p-Fluorophenyl)-1-oxy-2-(N-methyl-p-toluolsulfonamido)-äthan in kochendem Amylalkohol mit Na versetzt  $\rightarrow$  1-(p-Fluorophenyl)-2-(methylamino)-äthanol. A: 77,5 %. (L. S. Fosdick, O. Fancher u. K. F. Urbach, Am. Soc. 68, 840 (1946).)

*Schwefelsäure*

s. 2, 428

*Salzsäure*

3-(N-p-Toluolsulfonyl-3-piperidyl-5,6-dihydro-4-carbolin mit 20%igem HCl ca. 45 Stdn. bis zur vollständigen Lsg. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  3-(3-Piperidyl)-5,6-dihydro-4-carbolin. A: 80%. L. Marion, R. H. F. Manske u. M. Kulka, Can. J. Research **24 B**, 224 (1946).)

## Kohlenstoff †

HN † C

*Natronlauge*

NaOH

**Verseifung von acylierten Aminen**

NHAc  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 1, 31, 35; 2, 312

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Acylamino- $\alpha$ -cyancarbonsäureestern**

s. 3, 665

*Kalilauge*

KOH

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Hydantoinen**

C

s. 1, 568

*Natriumalkoholat*

NaOR

**Verseifung von acylierten Aminen**

NHAc  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 1, 32

*Calciumhydroxyd*

Ca(OH)<sub>2</sub>

**Verseifung von Harnstoffen zu Aminen**

$$\text{OC} \begin{cases} \text{NHR} \\ \text{NHR} \end{cases} \rightarrow 2\text{RNH}_2$$

s. 1, 33

*Bariumhydroxyd*

Ba(OH)<sub>2</sub>

**Verseifung von acylierten Aminen**

NHAc  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 2, 50; 3, 365

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Hydantoinen**

C

s. 2, 223

*Ameisensäure/Salzsäure*

HCOOH/HCl

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyanurethanen**

 $\leftarrow$ 

s. 3, 189

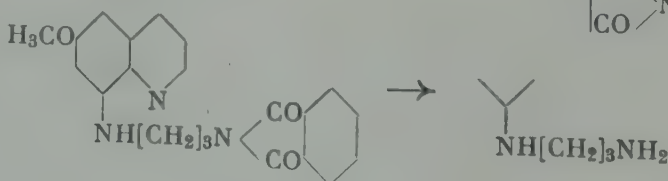
*Hydrazinhydrat*

H<sub>2</sub>N · NH<sub>2</sub>

**Verseifung von Phtalimiden**

$$\begin{array}{|c} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{NR} \rightarrow \text{H}_2\text{NR}$$

23.

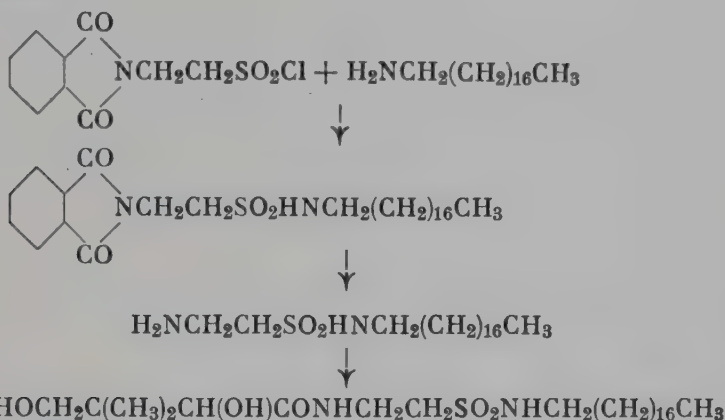




8-(3-Phtalimido-propylamino)-6-methoxychinolin u. 85 %ig. Hydrazinhydrat in 95 %ig. Alk. 2 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  8-(3-Aminopropylamino)-6-methoxychinolin. A: 91,4%. (H. S. Mosher, Am. Soc. 68, 1565 (1946). Methode s. H. R. Ing u. R. H. F. Manske, Soc. 1926. 2348).

### Taurinamide

24.



20 g 2-Phtalimidoäthansulfonylchlorid u. 41 g Octadecylamin in Bzl. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  33 g 1-(2-Phtalimido-äthylsulfonyl-amino)-octadecan mit 42 %ig. Hydrazinhydrat in Alk. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  16 g 1-(Taurylamino)-octadecan, davon 19,8 g u. l-Pantolacton 2 Stdn. auf 100° erhitzt  $\rightarrow$  23 g d-1-[(N-Pantoyl-tauryl)amino]-octadecan. (W. B. s. J. F. Mead u. a., J. biol. Chem., 163, 465 (1946). S. a. R. Winterbottom u. a., Am. Soc. 69, 1393 (1947).)

### Phosphoniumjodid

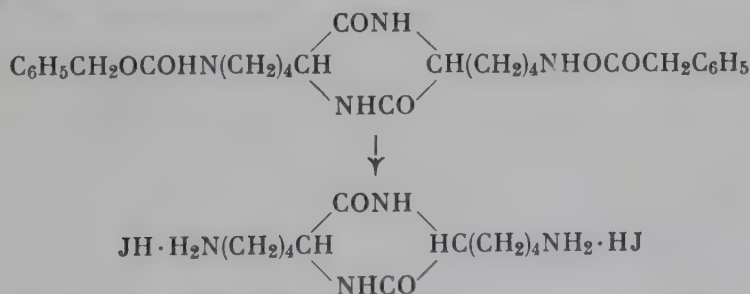
PH<sub>4</sub>J

### Amine aus Urethanen

NHCOOR  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

### Spaltung von Carbobenzoxyderivaten von Aminen

25.



$\epsilon, \epsilon'$ -Dicarbobenzoxy-lysin-anhydrid unter Durchleiten von H<sub>2</sub> in Eisessig bei 50° innerhalb 1 1/2–2 Stdn. mit PH<sub>4</sub>J versetzt u. nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufgearbeitet  $\rightarrow$  Lysin-anhydrid-dijodhydrat. A: fast quantitativ. (E. Katchalski, J. Großfeld u. M. Frankel, Am. Soc. 68, 879 (1946). Methode s. Harington u. Mead, Biochem. J., 29, 1603 (1935).)

s. a. 2, 138

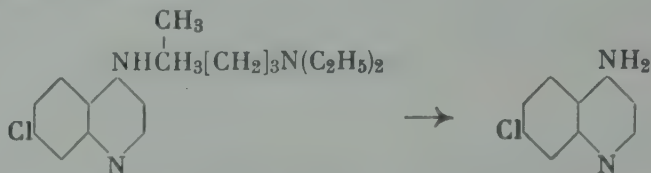
Schwefelsäure

 $H_2SO_4$ 

Prim. aus sek. Aminen

NHR  $\rightarrow$   $NH_2$ 

26.



Eine Lsg. von 5 g 4-(4-Diäthylamino-1-methylbutylamino)-7-chlorchinolin in konz.  $H_2SO_4$  im Oelbad schnell auf  $180^\circ$  u. innerhalb 15–20 Min. weiter auf  $200$ – $210^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  1,14 g 4-Amino-7-chlorchinolin. (R. H. Baker, R. M. Dodson u. B. Riegel, Am. Soc. 69, 704 (1947).)

Verseifung von acylierten Aminen

NHAc  $\rightarrow$   $NH_2$ 

s. 1, 34

Partielle Verseifung

s. 2, 52

Brom

 $Br_2$ 

Austausch von lockergebundenen Methylgruppen  $N(CH_3)_2 \rightarrow NH(CH_3)$  gegen Wasserstoff bei acylierten Anilinen

s. 1, 35

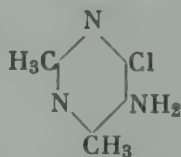
Halogenwasserstoffsäuren

HHal

Amine aus Formamidoverbindungen

NHCHO  $\rightarrow$   $NH_2$ 

27.



Eine Lsg. von 4-Chlor-5-formamido-2,6-dimethylpyrimidin in eiskalter konz. HCl bei Zimmertemp. 30 Min. stehengelassen  $\rightarrow$  4-Chlor-5-amino-2,6-dimethylpyrimidin. A: 85 %. (R. Hull, B. J. Lovell, H. T. Openshaw u. A. R. Todd, Soc. 1947, 41.)

Verseifung von acylierten Aminen

NHAc  $\rightarrow$   $NH_2$ 

s. 1, 36, 276, 292; 2, 311, 436; 3, 408

gleichzeitig Veresterung

s. 3, 175

 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Acylaminomalonsäureestern

s. 3, 674

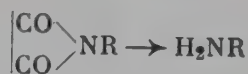
 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Acylamino- $\alpha$ -cyancarbonsäureestern

s. 3, 80

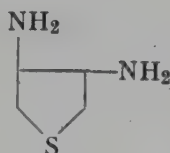


**Verseifung von Phthalimiden**

s. 2, 454, 565, 651; 3, 334, 363

**Amine aus Urethanen**

28.



Eine Mischung von 3,4-trans-Dicarbäthoxyaminothiophan u. 48%ig. HBr 40 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  3,4-trans-Diaminothiophandihydrobromid. A: 95%. (G. B. Brown, B. R. Baker, S. Bernstein u. S. R. Safir, J. org. Chem. 12, 155 (1947).)

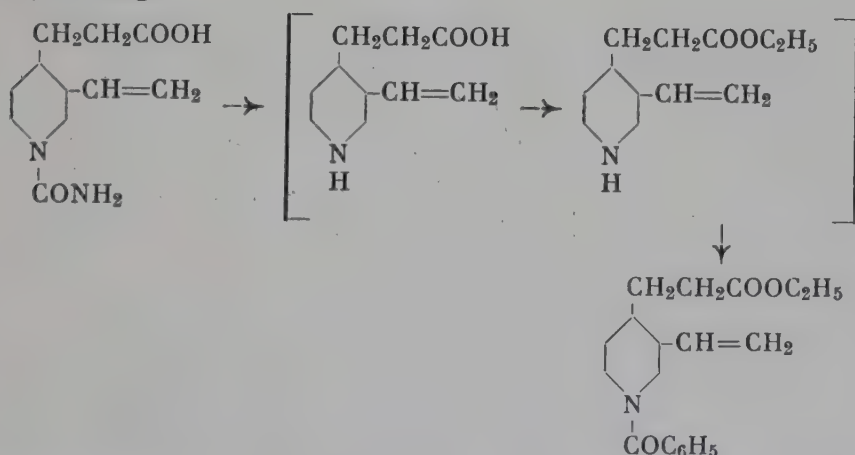
s. a. 2, 53

 **$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyanurethanen**

s. 3, 189

**Spaltung von Uramidoaminen****Veresterung****Benzoylierung**

29.



N-Uramido-homomerochinen (Darst. s. 746) mit 0,1-n. HCl 27 Stdn. unter Rückfluß gekocht, im Vakuum eingedampft, den Rückstand nochmals dreimal in ca. 4%ig. abs. alkoh. HCl eingedampft, das entstandene Homomerochinen-ester-hydrochlorid in Chlf. aufgenommen, mit K-Carbonat-Brei unter kräftigem Rühren u. Rückfluß  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, nach dem Abkühlen innerhalb 10 Min. tropfenweise mit Benzoylchlorid in Chlf. versetzt u. unter kräftigem Rühren u. Rückfluß 2 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  N-Benzoyl homomerochinen-äthylester. A: 96,3%. (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 860 (1945).)

*Nickel**Ni***Spaltung von Carbobenzoxyderivaten von Aminen**  $\text{NHCOOR} \rightarrow \text{NH}_2$ 

s. 2, 443

*Palladium**Pd***Prim. aus sek. Aminen**NHR  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 1, 75

**Spaltung von Carbobenzoxyderivaten von Aminen** NHCOOR  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 1, 353; 2, 426

*Palladiumoxyd**PdO***Hydrierende Spaltung von tert. zu prim. u. sek. Aminen**

s. 1, 37

*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.***Sek. aus tert. Aminen**NRR'  $\rightarrow$  NHR

s. 3, 353

## Herstellung der H—S-Bindung

### Austausch

**Halogen  $\nabla$** **HS  $\nabla$  Hal***Zink**Zn***Mercaptane aus Sulfonsäurechloriden**SO<sub>2</sub>Cl  $\rightarrow$  SH

30. p-Chlorbenzolsulfonylchlorid in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Eiswasser innerhalb 1/2 Stde. mit Zn-Staub versetzt, 2 Stdn. bei 0° gerührt, unter Rückfluß gekocht, den kristallinen Zn-p-Chlorbenzolsulfinat-Niederschlag abfiltriert, in der Siedehitze in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> suspendiert u. wiederum mit Zn-Staub in kleinen Portionen versetzt  $\rightarrow$  p-Chlorthiophenol. A : 70%. (A. E. Senear, M. M. Rapport u. J. B. Koepfli, J. biol. Chem. **167**, 229 (1947). S. a. R. Adams u. C. S. Marvel, Org. Synth., Coll. Vol. I., 2. Auflage, Seite 504 (1941).)

**Kohlenstoff  $\nabla$** **HS  $\nabla$  C***Natrium/fl. Ammoniak**Na/NH<sub>3</sub>***Spaltung von Benzylthioäthern**RSR  $\rightarrow$  RSH

s. 1, 38



Natriumsulfid

 $\text{Na}_2\text{S}$ 

Mercaptane aus Rhodaniden

 $\text{SCN} \rightarrow \text{SH}$ 

s. 2, 54

Natronlauge

 $\text{NaOH}$ 

Mercaptane aus Thioisäureestern

 $\text{SCOR} \rightarrow \text{SH}$ 

s. 1, 457

Natriumsulfit

 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 

Mercaptane aus Isothioharnstoffen

$$\text{SC} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \rightarrow \text{SH}$$

s. 1, 494

## Herstellung der H—C-Bindung

### Aufnahme

Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff

 $\text{HC} \nabla \text{OC}$ 

Natriumhydrid

 $\text{NaH}$ 

Sek. Alkohole aus Ketonen

 $\text{CO} \rightarrow \text{CHOH}$ 

31.



$\text{NaH}$  verwandelt gewisse Oxoverbindungen mit  $\alpha$ -H-Atom in die entsprechenden Anionen, die Claisen-Kondensationen geben können. Oxoverbindungen ohne  $\alpha$ -H-Atom werden reduziert. — B: Benzophenon unter Rühren zu einer Suspension von  $\text{NaH}$  in Xylol gegeben, langsam auf  $145^\circ$  erhitzt u. 6 Stdn. dabei belassen, wobei nach 3 Stdn. weiteres Xylol zugegeben wurde, damit die Reaktionsmischung flüssig bleibt  $\rightarrow$  Benzhydrol. A: 83%. (W. B. s. F. W. Swamer u. C. R. Hauser, Am. Soc. 68, 2647 (1946).)

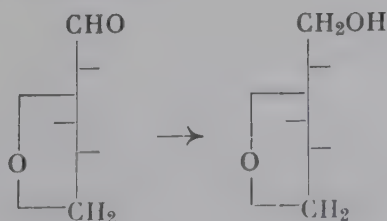
Natriumamalgam

 $\text{Na, Hg}$ 

Prim. Alkohole aus Aldehyden

 $\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ 

32.



Eine wss. Lsg. von 3,6-Anhydro-d-galactose unter Rühren u. Durchleiten von CO<sub>2</sub> mit Na, Hg reduziert  $\rightarrow$   $\alpha$ -3,6-Anhydrodulcit. A: 93%. (R. C. Hockett u. a. Am. Soc. 68, 922 (1946).)

s. a. 2, 55

### Sek. Alkohole aus Ketonen



s. 1, 39

### Stereoisomere Alkohole

s. 2, 62

### Natronlauge/Silber



### Cannizzaro-Reaktion



33.



Aktives Ag scheint ein allgemein wirksamer Katalysator bei der Cannizzaro-Reaktion zu sein, in Fällen, in denen Alkali allein versagt. — B: Zu einer gut geschüttelten Suspension von aktivem Ag in W. festes NaOH gegeben, wobei die Temp. auf 53° steigt, unter weiterem Schütteln u. Ansteigen der Temp. auf 90° eine Mischung von Salicylaldehyd u. 37%ig. Formalin zugeben u. nach 30 Min. aufgekocht  $\rightarrow$  Salicylalkohol. A: 98,4%. (W. B. s. I. A. Pearl, J. org. Chem. 12, 85, 79 (1947).)

### Magnesium/Magnesiumjodid



### Bimolekulare Reduktion von Aldehyden zu Glykolen

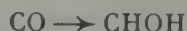


s. 1, 689

### Zink



### Sek. Alkohole aus Ketonen



s. 1, 40

### Lithium-Aluminium-Hydrid



### Alkohole aus Oxoverbindungen

s. 3, 52

### Kupfer-Aluminium



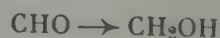
### Sek. Alkohole aus Ketonen

s. 1, 41

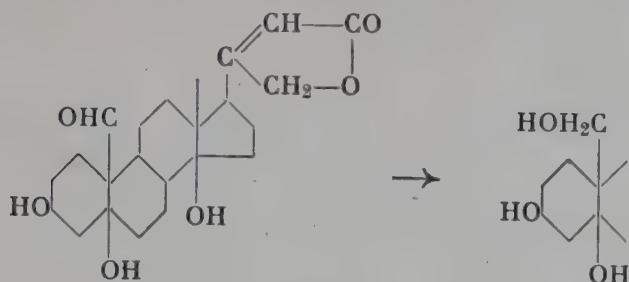
### Aluminiumamalgam



### Prim. Alkohole aus Aldehyden



34.



250 g Strophanthidin in 10 g Portionen mit Al-Amalgam (Darst. s. Original) in 95%ig. Alk. ca. 4 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen, wobei mehrmals W. zugegeben wurde → 212 g Strophanthidol. (M. Ehrenstein u. A. R. Johnson, J. org. Chem. **11**, 823 (1946).)

### Sek. Alkohole aus Ketonen



s. 1, 42

Aluminiumalkoholat



### Al-tert.-Butylat für die Meerwein-Ponndorf-Reduktion



s. 1, 43

### Sek. Alkohole aus Ketonen



s. 1, 45, 74, 157; 2, 56–8

### Sulfidalkohole aus Alkylphenacylsulfiden

s. 1, 44

Kupferchromit



### Prim. Alkohole aus Aldehyden



35.  $\delta$ -Oxyvaleraldehyd mit Cu-Chromit in Alk. bei 150° u. 2000 lb./sq. in. 10–15 Min. hydriert → 1,5-Pentandiol. A: 96,2%. (L. E. Schniepp u. H. H. Geller, Am. Soc. **68**, 1646 (1946).)

### Sek. Alkohole aus Ketonen



36. Wegen der hohen Ausbeuten u. der Einfachheit der Ausführung wurde die katalytische Reduktion mit Cu-Chromit der chemischen mit Al-Iso-propylat, wenn möglich, vorgezogen. — B: p-Acetylbiphenyl mit 4% Cu-Chromit nach Adkins (Lazier u. Arnold, Org. Synth., Coll. Vol. II., 144) in abs. Alk. bei 1200 lb. Druck u. 125–135° → p-Biphenyl-methylcarbinol (Ausg. f. 85). A: 80–90%. (W. B. s. D. T. Mowry, W. F. Huber u. a., Am. Soc. **68**, 1105, 1109 (1946).)

Kobalt



s. 1, 46/7

Nickel



### Alkohole aus Oxidverbindungen



s. 2, 59



**Prim. Alkohole aus Aldehyden**

s. 2, 75

**Sek. Alkohole aus Ketonen**

s. 2, 60/1

**Stereoisomere Ringalkohole aus Ringketonen**

s. 2, 62

**Verbesserte Darst. des Ni-Katalysators**

s. 1, 48

**Glykole aus  $\alpha$ -Oxyketonen** $\leftarrow$ 

s. 2, 63

**Hydrierung von Kohlehydraten** $\leftarrow$ **Polyalkohole**

s. 2, 64

**Aktivierter Ni-Katalysator**

s. 1, 49

*Palladium**Pd***Lenkung der Hydrierung** $\leftarrow$ 

s. 2, 94

**Hydrierung von Pyronen** $\leftarrow$ 

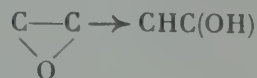
s. 2, 83

*Palladium-Mohr***Hydrierung von Arylglyoxylsäureestern** $\leftarrow$ 

s. 1, 712

*Palladiumoxyd**PdO***Sek. Alkohole aus Ketonen**

s. 1, 50

*Palladium-Bariumsulfat**Pd . BaSO<sub>4</sub>***Alkohole aus Oxidoverbindungen**

s. 3, 132

*Platinschwarz**Pt***Stereoisomere Ringalkohole aus Ringketonen**

s. 2, 65

*Platinoxyd**PtO<sub>2</sub>***Alkohole aus Oxidoverbindungen**

s. 2, 66

**Sek. Alkohole aus Ketonen**

s. 3, 373; s. a. 2, 67

**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff***Natrium**Na***Amine aus Azomethinen**

s. 1, 355

**Amine aus Nitrilen**

s. 1, 51

*Nickel**Ni***Amine aus Azomethinen**

s. 1, 354

**Amine aus Nitrilen**

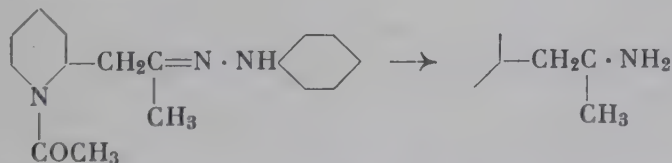
37. Benzylcyanid mit Raney-Ni in fl.  $\text{NH}_3$  oder bei  $0^\circ$  mit  $\text{NH}_3$  gesätt. Methanol bei 500–2000 lb. Anfangsdruck u.  $100\text{--}130^\circ$  hydriert  $\rightarrow$   $\beta$ -Phenyläthylamin. A: 83–90%. (W. B. s. J. C. Robinson jr. u. H. R. Snyder, Org. Synth. 23, 71 (1943). S. a. G. Reutenauer u. C. Paquot, C. r. 223, 578 (1946).)  
s. a. 1, 52; 2, 68–70

*Nickel, platinisiert**Ni/Pt***Amine aus Nitrilen und Oximen** $\leftarrow$ 

38. Schwierige Reduktionen können mit platinisiertem Raney-Ni in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Medium nach Delépine u. Horeau, Bl. 4, 3 (1937), quantitativ verlaufen. — B: Triphenyl-acetonitril  $\rightarrow$   $\beta,\beta,\beta$ -Triphenyläthylamin.  $\alpha$ -Phenyl- $\beta,\beta$ -dimethyl- $\beta$ -butyläthylamin aus dem entsprechenden Oxim. (W. B. s. J. Décombe, C. r. 222, 90 (1946).)

*Platinoxyd**PtO<sub>2</sub>***Amine aus Hydrazonen**

39.



N-Acetyl-isopelletierin-phenylhydrazone mit Adams-Katalysator ( $\text{PtO}_2$ ) in Essigsäure bei  $25^\circ$  u. 3 at hydriert  $\rightarrow$  1-(N-Acetyl-2-piperidyl)-2-aminopropan. A: 92%. (T. R. Norton u. a., Am. Soc. 68, 1330 (1946).)

**Amine aus Nitrilen**

s. 1, 53



**$\alpha$ -Aminoalkohole aus Cyanhydrinen**

s. 1, 54

**Hydrierung des Isochinolinrings**

s. 2, 839

**Anlagerung an Kohlenstoff**

s. a. OC ↓ CC, SC ↓ CC

HC ↓ CC

**Elektrolyse****Aethylen- aus Acetylen-derivaten**

C : C → C : C

40.



Methylpropyläthynylcarbinol elektrolytisch mit einer Cu-Platte als Kathode, einem Ni-Draht als Anode u. 1%ig. Na-Carbonat-Lsg. als Katholyt reduziert → Methylpropylvinylcarbinol. A: 75–80%. (I. A. Shikheev, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 657 (1946).) S. a. J. N. Azerbaev, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 15, 412 (1945).)

**Dihydroacridine aus Acridinen**

s. 1, 55

**Natrium**

Na

**Aethylen- aus Acetylen-derivaten**

s. 1, 59

C : C → C : C

**Kernhydrierung**

s. 2, 71

**Selektive Kernhydrierung**

41.



4-(p-Methoxyphenyl)-benzoesäure (Darst. s. 237) mit Na in Isoamylalkohol bei ca. 130° innerhalb ca. 1 1/4 Stdn. reduziert → 4-(p-Methoxyphenyl)-cyclohexancarbonsäure. — Wenn die Reduktion beim ersten Ansatz nicht vollständig ist, wird sie wiederholt. A: 87–91%. (W. S. Johnson, C. D. Gutsche u. R. D. Offenbauer, Am. Soc. 68, 1648 (1946).)

**Tert. Amine aus Aethylenderivaten**

s. 1, 291

C : C → CHCNRR'

**Natriumamalgam**

Na, Hg

**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**

s. 3, 610

C : C → CHCH



*Kalilauge* *KOH*

**Dicarbonsäuren aus  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern** ←  
s. 2, 160

*Quecksilber* *Hg*

**Anlagerung von Wasser und Alkoholen  
an die Kohlenstoff-Dreifachbindung** ←  
s. OC  $\downarrow$  CC·Hg

*Zinkchlorid* *ZnCl<sub>2</sub>*

**Tokopherol-Synthese** ←  
s. 2, 739

*Kupferchromit* *CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*

**Kernhydrierung** ←  
s. 2, 72/3

*Kobalt/Aluminiumoxyd* *Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

**Kernhydrierung**  
s. 3, 45

*Nickel* *Ni*

**Herstellung eines Raney-Ni-Katalysators** ←  
s. 1, 56

**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung** C : C  $\rightarrow$  CHCH  
s. 1, 669; 2, 74

**Hydrierung der Kohlenstoff-Dreifachbindung** C : C  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

42. 2-Butin-1,4-diol mit Raney-Ni in Methanol unter Kühlung bei 150 at im rotierenden Autoklaven 30 Min. hydriert  $\rightarrow$  Butan-1,4-diol. A: 92%. (A. W. Johnson, Soc. 1946, 1014.)

**cis-trans-Isomere Aethylenderivate  
aus Acetylenderivaten** C : C  $\rightarrow$  C : C  
s. 1, 59/60

**Kernhydrierung bei O-Heterocyclen**



Dihydropyran mit Raney-Ni bei 40 lb. Anfangsdruck u. Zimmertemp. innerhalb 15–20 Min. hydriert  $\rightarrow$  Tetrahydropyran. A: fast 100%. (D. W. Andrus u. J. R. Johnson, Org. Synth. 23, 90 (1943).)  
s. a. 1, 57/8

**gleichzeitig Alkohole aus Aldehyden**  
s. 2, 75

**Kernhydrierung bei N-Heterocyclen**

44.



N-Acetyl-7-oxy-8-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin mit Raney-Ni in abs. Alk. bei 3000 lb. Druck u. 150° 16 Stdn. hydriert  $\rightarrow$  stereoisomeres Gemisch von N-Acetyl-7-oxy-8-methyldecahydroisochinolinen. A: ca. 100%. — Pt-Katalysator entfernt auch die Hydroxylgruppe. (W. B. s. R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 860 (1945).)

s. a. 3, 54

**auch gleichzeitig Alkylierung**

s. 2, 76

**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung, gleichzeitig Amine aus Nitroverbindungen**

s. 2, 77

*Nickel/Alkalien***Carbonsäuren, gesätt. aus Aethylencarbonsäuren**C : C  $\rightarrow$  CHCH

s. 2, 74

s. a. W. D. McPhee u. E. S. Erickson jr., Am. Soc. 68, 624 (1946)

*Nickel/Ameisensäure*

Ni/HCOOH

**Kernhydrierung**

s. 1, 28

*Rutheniumdioxid*RuO<sub>2</sub>**Kernhydrierung**

45. p-Diäthylaminoanilin mit RuO<sub>2</sub> hydriert  $\rightarrow$  N,N-Diäthyl-1,4-cyclohexandiamin A: 74%. — Die Hydrierung mit Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 200–210° begünstigt die Bildung von trans-Isomerem, während RuO<sub>2</sub> bei 100–110° mehr cis-Isomeres gibt. (W. B. s. L. C. Behr u. a., Am. Soc. 68, 1296 (1946).)

*Palladium-Mohr*

Pd

**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**C : C  $\rightarrow$  CHCH

s. 2, 78

**Lenkung der Hydrierung**

s. 2, 94

*Palladium-Calciumcarbonat*Pd-CaCO<sub>3</sub>**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**C : C  $\rightarrow$  CHCH

s. 2, 80

**Aethylen- aus Acetylen-derivaten**C : C  $\rightarrow$  C : C

s. 2, 79

*Palladium-Strontiumcarbonat**Pd-SrCO<sub>3</sub>***Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**C : C  $\rightarrow$  CHCH

s. 1, 606

**Kernhydrierung**

s. 2, 81

*Palladium-Bariumcarbonat**Pd-BaCO<sub>3</sub>***Selektive Hydrierung  
der Kohlenstoff-Doppelbindung**C : C  $\rightarrow$  CHCH

s. 2, 82

**Hydrierung von Pyronen**

s. 2, 83

 $\leftarrow$ *Palladium-Bariumsulfat**Pd-BaSO<sub>4</sub>***Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**C : C  $\rightarrow$  CHCH

s. 3, 46, 140

*Palladium-Kohle**Pd-C*

46. Mit einem Pd-Katalysator auf Kohle oder BaSO<sub>4</sub> (Darst. s. Original) mit oder ohne Mineralsäure kann die C-C-Doppelbindung von Thiophenen, Biotin-Zwischenprodukten u. anderen Sulfiden hydriert u. ferner bei  $\alpha$ -Bromthiophen das Brom durch Wasserstoff ersetzt werden. Nach diesem Verfahren können auch Nitro- und Carbonyl-Gruppen reduziert werden. Bei  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen kann die C-C-Doppelbindung bevorzugt hydriert werden. — B: Thiophen mit Pd-Kohle in Methanol mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20–30 Min. bei 2–4 at hydriert  $\rightarrow$  Tetrahydrothiophen. A: 71%. (W.B. s. R. Mozingo u. a., Am. Soc. 67, 2092 (1945).)

**Kernhydrierung** $\leftarrow$ 

47.  $\beta$ -Naphtol mit 5%ig. Pd-Kohle in Ggw. von N-Aethylmorpholin in Alk. bei 2500 lb. Anfangsdruck u. 175° 10–15 Stdn. hydriert  $\rightarrow$   $\beta$ -Tetralon, isoliert als Bisulfitverbindung. A: 40%, 65% bezogen auf verbrauchtes  $\beta$ -Naphtol. — Ohne Basenzusatz ist die Ausbeute nur gering. (G. Stork u. E. L. Foreman, Am. Soc. 68, 2172 (1946).)

*Platin**Pt***Entfernung von Katalysatorgiften**C : C  $\rightarrow$  CHCH

s. 2, 84

**Hydrierung der Kohlenstoff-Doppelbindung**

48.





1-(m-Bromphenyl)-1,2-dimethyläthylen mit PtO (nach Adams, Voorhees u. Shriner, Org. Synth., Coll. Vol. I, 463 (1941)) in abs. Alk. bei 25–30° 1 Stde. hydriert  $\rightarrow$  m-sek.-Butylbrombenzol. A: 92,3%. — Die Hydrierung mit Ni gelang nicht. (C. S. Marvel, R. E. Allen u. C. G. Overberger, Am. Soc. 68, 1088 (1946).)

### Cyclohexan- aus Cyclohexenderivaten

s. 1, 61

### Selektive Hydrierung der Kohlenstoffdoppelbindung

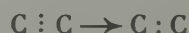
s. 1, 62

### Partielle Hydrierung von Dienen

s. 2, 86/7

### Aethylen- aus Acetylen-derivaten

s. 2, 85



### Reduktion von Lactamen

s. 1, 79



## Umlagerung

### Typus Sauerstoff/Kohlenstoff



#### Kalilauge



#### $\alpha, \beta$ -ungesättigte Carbonsäuren aus $\alpha$ -Brom-methylketonen



s. 2, 494

#### Silberoxyd



#### Synthesen mit Diazomethan



s. 1, 190, 623–31; 2, 216, 708, 771

#### Bleitetraacetat



#### Ketone aus Aethylenderivaten



s. 1, 139

#### Wasserstoffperoxyd



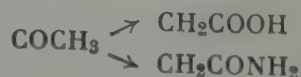
s. 2, 170

#### Ammoniumpolysulfid



#### Willgerodt-Umlagerung

s. 1, 151/2; 2, 180/1



*Ueber Zwischenverbindungen*

ü. Z.

**Ketone aus Aethylenderivaten**

CH : CH  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>CO

s. 2, 179

**Ketone aus 1,2-Dihalogenverbindungen**

CHBrCHBr  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>CO

s. 2, 818

## Austausch

**Sauerstoff  $\downarrow$**

HC  $\nmid$  O

*Elektrolyse*

$\curvearrowright$

**Alkohole aus Carbonsäuren**

COOH  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>OH

s. 1, 63

**Kohlenwasserstoffe aus Ketonen**

CO  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>

s. 1, 77

**Amine aus Carbonsäureamiden**

CONH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

s. 2, 88

*Natrium*

Na

**Alkohole aus Carbonsäureestern**

COOR  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>OH

**Bouveault-Blanc-Reduktion**

s. 1, 64, 75; 2, 89/90

### Neue Verfahren

49. Eine verbesserte allgemeine Methode zur Reduktion von Fettsäureestern mit Na wurde ausgearbeitet. Als reduzierende Alkohole eignen sich sek. Alkohole am besten. Es wurde nur ein kleiner, ca. 5 %ig. Ueberschuß an Na u. reduzierendem Alkohol verwendet, dazu noch ein inertes Lösungsmittel, ein Aether oder Kohlenwasserstoff, wie z. B. Xylol. Ester u. reduzierender Alkohol werden mit genügend Lösungsmittel versetzt, um die Reaktionsmischung flüssig zu erhalten, u. unter Rühren u. Siedetemp. zu fein verteiltem Na im Lösungsmittel gegeben. Die Ausbeuten betragen 80–95 %. Die Methode ist besonders nützlich zur Darst. von ungesättigten Alkoholen aus ungesättigten Estern. — Auch Nitrile können nach diesem Verfahren zu Aminen reduziert werden. (V. L. Hansley, Ind. Eng. Chem. 39, 55 (1947).)
50. Durch Zusätze, die das entstehende Alkoholat zerstören, wie z. B. CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, u. durch Einhalten bestimmter Reaktionsbedingungen (s. Original) kann die Ausbeute erhöht werden. — B: Oelsäurebutylester mit einem 25 %ig. Natriumüberschuß in Butanol u. CO<sub>2</sub>-Atmosphäre bei 80–110°  $\rightarrow$  Oleylalkohol. A: 95 %. (L. Palfray u. P. Anglaret, C. r. 224, 404 (1947); 223, 205 (1946).)

**Acridine aus Acridonen** ←

s. 2, 91

**Natriumamalgam**

Na,Hg

s. 1, 65; 2, 92

**Aminoacridine aus Nitroacridonen**

s. 1, 23

**Kupfer**

Cu

**Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden**CHO → CH<sub>3</sub>

s. 1, 28

**Kupferoxyd**

CuO

**Alkohole aus Carbonsäuren**COOH → CH<sub>2</sub>OH

51. Bei der katalytischen Hydrierung von Carbonsäuren mit Cu-Chromit oder CuO mit oder ohne Zusatz von Erdalkalioxyden nehmen die Ausbeuten an Alkoholen mit abnehmender Kettenlänge ebenfalls ab, u. zwar am schnellsten bei Verwendung von Cu-Chromit, am langsamsten bei Verwendung des säurebeständigen CuO mit Erdalkali-Zusatz. — B: Laurinsäure mit CuO bei 250 at u. 300° innerhalb 90 Min. hydriert → Laurylalkohol. A: 94%. (W.B.s. A. Guyer, A. Bieler u. K. Jaberg, Helv. 30, 39 (1947).)

**Zinkstaub**

Zn

**Kohlenwasserstoffe aus Ketonen**CO → CH<sub>2</sub>

s. 1, 576

**Kohlenwasserstoffe aus Chinonen** ←

s. 1, 66; 2, 93

**Zinkstaub, verkupfert**

Zn,Cu

**Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden**CHO → CH<sub>3</sub>

s. 1, 67

**Zinkamalgam**

Zn,Hg

**Clemmensen-Reduktion****Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden**

s. 1, 68, 617

**Kohlenwasserstoffe aus Ketonen**CO → CH<sub>2</sub>

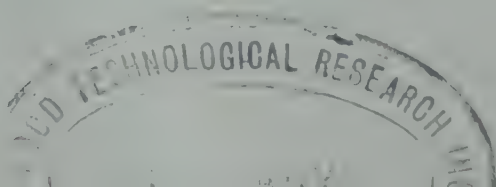
s. 1, 70; 2, 601

**Alkylphenole aus Phenolketonen**

s. 1, 69

**Kohlenwasserstoffe aus Chinonen** ←

s. 1, 71





*Lithium-Aluminium-Hydrid* $\text{LiAlH}_4$ 

**Alkohole aus Carbonsäure-anhydriden, -estern  
u. -chloriden**  
sowie aus Oxoverbindungen

←

52.



Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Carbonsäure-ester, -chloride u. -anhydride können mit  $\text{LiAlH}_4$  in Ae. mit guten Ausbeuten zu den entsprechenden Alkoholen reduziert werden. Die Methode eignet sich besonders für die Darst. von ungesättigten Alkoholen, da Doppelbindungen gewöhnlich nicht angegriffen werden. Freie Hydroxyl- und Amino-gruppen der Carbonsäuren stören nicht. — B: Butanon-2 → sek. Butylalkohol. A: 80%. — Phtalsäureanhydrid → Phtalylalkohol. A: 87%. (W. B. s. R. F. Nystrom u. W. G. Brown, Am. Soc. 69, 1197, 2548 (1947). Ueber Reduktionen mit NaH s. G. Darzens, C. r. 224, 570 (1947).)

*Aluminium-Kupfer* $\text{Al, Cu}$ **Kohlenwasserstoffe aus Ketonen** $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2$ 

s. 1, 41

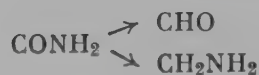
*Aluminiumamalgam* $\text{Al, Hg}$ **Acridine aus Acridonen**

←

s. 1, 756

**Aminoacridine aus Nitroacridonen**

s. 1, 23

*Zinn(II)-chlorid* $\text{SnCl}_2$ **Amine und Aldehyde aus Carbonsäureamiden**

s. 1, 72

*Phosphor* $\text{P}$ **Kohlenwasserstoffe aus Ketonen über Alkohole** $\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2$ 

s. 1, 73

**Carbonsäuren aus Ketocarbonsäuren über Lactone**

s. 1, 74

*Kupferchromit* $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ **Alkohole aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ 

s. 3, 51

**Optisch aktive  $\alpha$ -Aminoalkohole  
aus racem.  $\alpha$ -Bromfettsäuren** $\text{CHBrCOOH} \rightarrow \text{CHNH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 

s. 1, 75

**Molybdänsulfid****MoS<sub>2</sub>****Kohlenwasserstoffe aus Lactonen**

←

53.



Phtalid in Tetralin bei 300–330° u. 120 at in Ggw. von 10% MoS<sub>2</sub> 5 Stdn. hydriert → o-Xylol. A: 85%. (B. L. Moldavskii u. L. E. Turetskaya, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 445 (1946).)

**Perchlorsäure****HClO<sub>4</sub>****Kohlenwasserstoffe aus Ketonen**CO → CH<sub>2</sub>

s. 3, 56

s. a. 1, 76, 712

**Nickel****Ni****Totale Hydrierung**

←

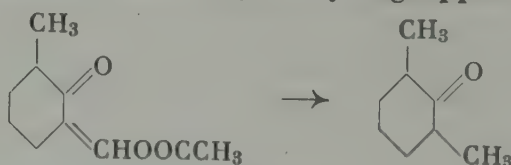
54.



3-Acetyl-2-phenylpyrrocolin (Darst. s. 626) in Dioxan mit Raney-Ni bei 125 at/Zimmertemp. u. 190° 10,2 Stdn. hydriert → 2-Cyclohexyl-3-äthylpyrrocolin. A: 92%. (B., auch zur partiellen Hydrierung s. E. T. Borrows, D. O. Holland u. J. Kenyon, Soc. 1946, 1083.)

**Nickel, platinisiert****Ni/Pt****Methylgruppen aus acylierten Oxymethylengruppen : CHOAc → ·CH<sub>3</sub>**

55.



1-Methyl-3-acetoxymethylen-cyclohexan-2-one mit platinisiertem Raney-Ni (s. Neuere Methoden der präp. org. Chemie, Berlin 1943, Seite 99) unter Normaldruck 30 Stdn. bis zum Stillstand der H<sub>2</sub>-Aufnahme hydriert → 1,3-Dimethyl-cyclohexan-2-one. A: 57%. (P. A. Plattner, A. Fürst u. J. Hellerbach, Helv. 30, 100 (1947).)

**Palladium-Mohr****Pd****Lenkung der Hydrierung**

←

s. 2, 94

**Hydrierung von Arylglyoxylsäureestern**CO → CH<sub>2</sub>

s. 1, 712

*Palladium-Bariumsulfat*

*Pd-BaSO<sub>4</sub>*

*β-Aryl-alkylamine*

s. 1, 76

*Palladium-Kohle*

*Pd-C*

### Kohlenwasserstoffe aus Ketonen

56. *α*-Phenyl-*β*-benzoyl-propionsäure in Eisessig in Ggw. von etwas HClO<sub>4</sub> mit 5%ig. Pd-Kohle bei 30–35 lb. Druck ca. 1 Stde. hydriert → *α,γ*-Diphenylbuttersäure. A: 82,5%. (R. H. Baker u. W. W. Jenkins, Am. Soc. 68, 2102 (1946). Methode s. K. W. Rosenmund u. E. Karg, B. 75, 1850 (1943); Synth. Meth. 1, 76.)

*Platin*

*Pt*

s. 1, 77

*δ*-Oxyaldehyde aus *δ*-Lactonen

←

s. 1, 78

**Reduktion von Lactamen**

←

s. 1, 79

*Ueber Zwischenprodukte*

*ü. Z.*

**Kohlenwasserstoffe aus Oxoverbindungen  
über Hydrazone nach Wolff-Kishner**

CO → CH<sub>2</sub>

s. 1, 80–2; 2, 96–100

### Vereinfachte Verfahren



Oxoverbindungen werden mit 85%ig. Hydrazin-hydrat u. NaOH oder KOH in Di- oder Tri-äthylenglykol während einer Stde. so hoch erhitzt, daß genügend W. u. überschüssiges Hydrazin-hydrat abdestilliert, damit die Temp. auf 180–200° steigt und hierauf noch 3–4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Ausbeuten sind ausgezeichnet u. das Verfahren ist für große Ansätze geeignet. — B: *β*-(*p*-Phenoxybenzoyl)-propionsäure (Darst. s. 566a) → *γ*-(*p*-Phenoxyphenyl)-Buttersäure. A: 95–96%. (W. B. s. Huang-Minlon, Am. Soc. 68, 2487 (1946).)

s. a. 2, 95

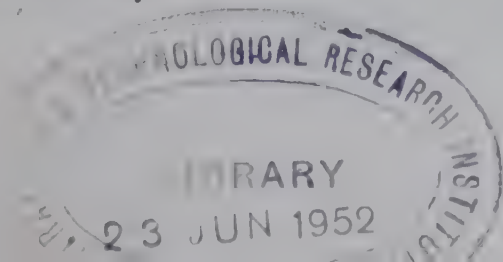
### Ohne Alkalizusatz

58. *p*-Methylacetophenon mit Hydrazinhydrat 12 Stdn. im Autoklaven auf 210° erhitzt → 1-Methyl-4-äthylbenzol. A: 83%. (W. B. s. I. J. Rinkes, R. 64, 205 (1945).)

**Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden  
über Azomethine**

CHO → CH<sub>3</sub>

s. 1, 91





**Alkohole aus Carbonsäuren  
über Thioisäureester**

s. 2, 101

**Sek. Amine aus Carbonsäureamiden****Isoalloxazine****Flavinsynthese**

s. 2, 102

**Stickstoff  $\nabla$** **Natriumnitrit****Austausch von Aminogruppen  
gegen Wasserstoff**

s. 2, 103

**Kupfer(I)-oxyd**

s. 1, 87/90

**Die Einwirkung von  $\text{Cu}_2\text{O}$** **auf diazotierte Amine in saurer alkoh. Lsg.**

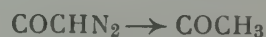
s. 1, 86

**Zinkstaub****Phenole aus Chinonen**

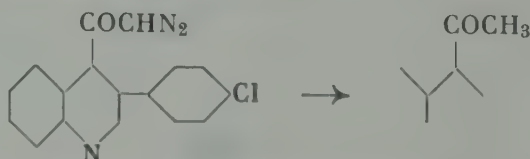
s. 1, 83

**Aluminium****Naphtole aus Diazo-oxyden**

s. 2, 104

**Zinn(II)-chlorid****Methylketone aus  $\alpha$ -Diazoketonen**

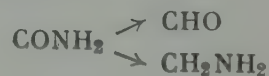
59.



2-(4-Chlorphenyl)-4-chinolinyl-diazomethylketon mit  $\text{SnCl}_2$  in einer 1:2:1-Mischung von konz.  $\text{HCl}$ , W. u. Alk.  $\rightarrow$  2-(4-Chlorphenyl)-4-chinolinyl-methylketon. Roh-A: 97 %. (Weitere Methoden zur Darst. von Methylketonen u. B. s. R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1813 (1946).)

**Amine und Aldehyde aus Carbonsäureamiden**

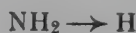
s. 1, 72



*Unterphosphorige Säure*



**Austausch von Aminogruppen  
gegen Wasserstoff**



**Allgemeine Methode**

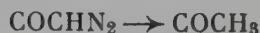
s. 1, 84

s. a. 1, 85; 2, 105

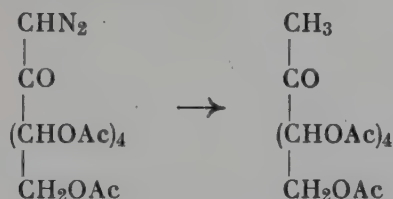
*Jodwasserstoffsäure*



**Methylketone aus  $\alpha$ -Diazoketonen**



60.

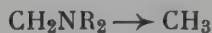


Eine Lsg. von 2 g 1-Diazo-1-desoxy-keto-d-galaheptulose-pentaacetat in Chlf. mit 47%ig. HJ versetzt u. 1–2 Min. bis zum Aufhören der  $N_2$ -Entwicklung geschüttelt  $\rightarrow$  1,8 g 1-Desoxy-keto-d-galaheptulose-pentaacetat. — Auch 1-Jod u. 1,1-Dijod-keto-d-galaheptulose-pentaacetat ließ sich auf diese Weise mit fast quantitativer Ausbeute reduzieren. (W. B. s. M. L. Wolfrom u. R. L. Brown, Am. Soc. 65, 1516 (1943).)

*Palladium-Bariumsulfat*



**Aryläthylketone durch hydrierende  
thermische Zersetzung von Aryl- $\beta$ -aminoketonen**

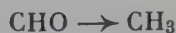


s. 2, 106

*Palladium-Kohle*



**Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden  
über Azomethine**



s. 1, 91

*Ueber Zwischenprodukte*



**Austausch von Aminogruppen  
gegen Wasserstoff über Chloride**



s. 1, 92

**Aldehyde aus Carbonsäuren  
über Carbonsäureanilide**



s. 2, 122

**Aldehyde aus Hydraziden**



s. 1, 109/10

**Halogen †****HC † Hal***Magnesium**Mg***Austausch von Chlor gegen Wasserstoff**

Cl → H

s. 1, 596

**Austausch von Jod gegen Wasserstoff**

J → H

61. 2-Decalylmethyljodid in die Grignard-Verbindung umgesetzt u. mit verd. Essigsäure behandelt → 2-Methyldecalin. A: 76–81%. (W. B. S. R. Y. Levina u. S. G. Kulikov, J. Gen. Chem. (UdSSR.), 16, 117 (1946).)

*Zink**Zn***Austausch von Chlor gegen Wasserstoff**

Cl → H

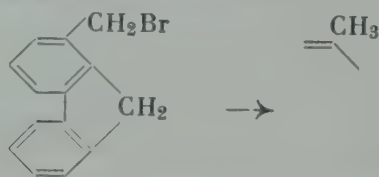
s. 86

s. a. 2, 107

**Austausch von Brom gegen Wasserstoff**

Br → H

62.



Fluoren-1-methylbromid mit Zn in Eisessig → 1-Methylfluoren. A: 83%. (L. A. Pinck u. G. E. Hilbert, Am. Soc. 68, 751 (1946).)

*Lithium-Aluminium-Hydrid**LiAlH<sub>4</sub>***Alkohole aus Carbonsäurechloriden**COCl → CH<sub>2</sub>OH

s. 3, 52

*Aluminiumamalgam**Al, Hg*

s. 2, 108

*Zinn(II)-chlorid**SnCl<sub>2</sub>***Austausch von Chlor gegen Wasserstoff**

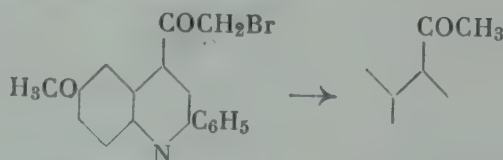
Cl → H

s. 2, 109

**Methylketone aus α-Bromketonen**

Br → H

63.



α-Brommethyl-6-methoxy-2-phenyl-4-chinoly-1-yl-keton-hydrobromid in 4-n. HCl suspendiert u. mit SnCl<sub>2</sub> 5 Stdn. auf kochendem Wasserbad er-



hitzt  $\rightarrow$  6-Methoxy-2-phenyl-4-chinoly-methylketon. A: 83,5%. (Weitere Methoden zur Darst. von Methylketonen u. B. s. R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1813 (1946).)

Nickel

Ni

**Austausch von Chlor gegen Wasserstoff**

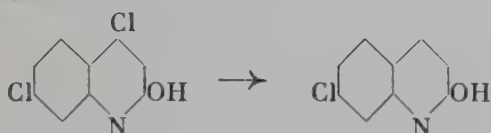
Cl  $\rightarrow$  H

s. 3, 86

s. a. 1, 93–6; 2, 120

### Partieller Austausch

64.



4,7-Dichlorocarbostryl mit Raney-Ni in Alk. in Ggw. von KOH bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck 45 Stdn. hydriert  $\rightarrow$  7-Chlorcarbostryl. A: 93%. — Mit Pd-BaSO<sub>4</sub> u. Al in Essigsäure gelang der partielle Austausch nicht. (R. E. Lutz, G. Ashburn u. R. J. Rowlett, jr., Am. Soc. 68, 1322 (1946).)

**Austausch von Brom gegen Wasserstoff**

Br  $\rightarrow$  H

65.



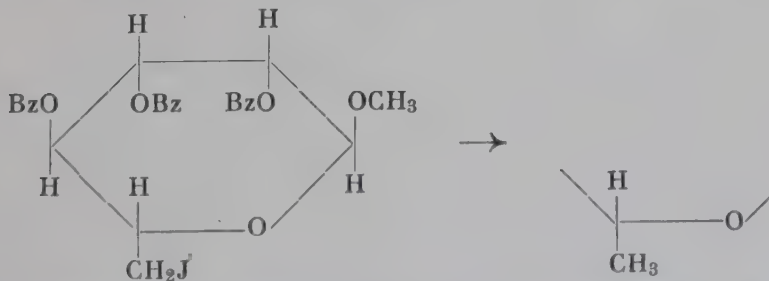
$\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -[2-brom-cumaronyl-(3)]-propionsäure in NaOH gelöst, mit alkoholfuchtem Raney-Ni versetzt u. bei Zimmertemp. u. schwachem Ueberdruck ca. 2 1/2 Stdn. hydriert  $\rightarrow$   $\alpha$ -Acetamino- $\beta$ -[cumaronyl-(3)]-propionsäure. A: 91%. (H. Erlenmeyer u. W. Grubenmann, Helv. 30, 297 (1947).)

s. a. 2, 110

**Austausch von Jod gegen Wasserstoff**

J  $\rightarrow$  H

66.



Methyl-2,3,4-tribenzoyl-6-desoxy-6-jod- $\alpha$ -D-mannopyranosid mit Raney-Ni in Methanol in Ggw. von Diäthylamin bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck 90 Min. hydriert  $\rightarrow$  Methyl-2,3,4-tribenzoyl- $\alpha$ -D-rhamnopyranosid (Ausg. f. 5). A: 95%. — Bei dieser Reaktion ist die Ver-

wendung von Diäthylamin u. des Benzoyl- anstatt des Acetyl-derivats vorteilhaft. (W. T. Haskins, R. M. Hann u. C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 628 (1946).)

*Palladium-Bariumcarbonat*

*Pd-BaCO<sub>3</sub>*

**Austausch von Chlor gegen Wasserstoff**

Cl → H

s. 1, 97

*Palladium-Bariumsulfat*

*Pd-BaSO<sub>4</sub>*

**Aldehyde aus Carbonsäurechloriden**

COCl → CHO

s. 1, 99, 101

**Mit «vergiftetem» Katalysator  
nach Rosenmund u. Zetzsche**

s. 1, 100

*Palladium-Kohle*

*Pd-C*

**Austausch von Halogen gegen Wasserstoff**

Hal → H

*Platinoxyd*

*PtO<sub>2</sub>*

67. Aliph. gebundenes Halogen widersteht dem katalytischen Austausch gegen Wasserstoff mit Pd-Tierkohle oder Adamskatalysator in saurem oder neutralem Medium, außer wenn es unter dem Einfluß von benachbarten Kohlenstoff-Mehrfachbindungen steht. Ohne Aktivierung durch andere Substituenten ist auch ar. gebundenes Chlor beständig unter Bedingungen, die nicht den ar. Ring reduzieren. Entsprechend gebundenes Brom wird langsam entfernt. Aminogruppen im ar. System machen Halogen labil, gleichgültig in welcher Stellung. Dieser Effekt verschwindet, wenn die Aminogruppe kationisch wird. (R. Baltzly u. A. P. Phillips, Am. Soc. 68, 261 (1946) B. s. a. M. Levitz u. M. T. Bogert, J. org. Chem. 10, 341 (1945).)

**Aldehyde aus Carbonsäurechloriden**

COCl → CHO

s. 1, 102

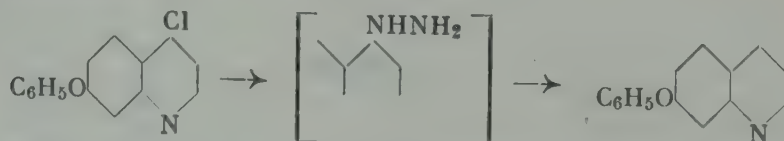
*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Austausch von Chlor gegen Wasserstoff  
über Hydrazine**

Cl → H

68.



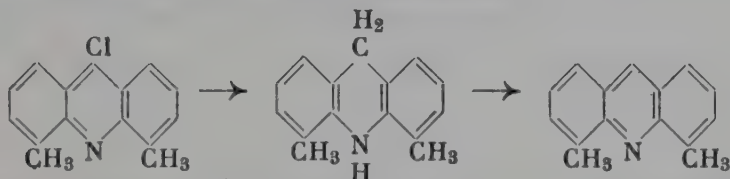
Eine Mischung von 10 g 4-Chlor-7-phenoxychinolin u. 85 %ig. Hydrazinhydrat in Alk. 5 Std. unter Rückfluß gekocht → 11,8 g rohes 4-Hydrazino-7-phenoxychinolin, davon 5,4 g in W. suspendiert, unter Rühren u. Rückfluß zum Sieden erhitzt, innerhalb 45 Min. mit 10 %ig.

$\text{CuSO}_4$ -Lsg. behandelt u. noch 1 Stde. unter Rühren u. Rückfluß erhitzt, wobei nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ein Ueberschuß an 10%ig. NaOH-Lsg. zugegeben wurde  $\rightarrow$  7-Phenoxy-chinolin. A: 67%. (R. O. Clinton u. C. M. Suter, Am. Soc. 69, 704 (1947).)

s. 2, 111

### Acridine aus Chloracridinen über Acridane

69.



4,5-Dimethyl-9-chloracridin mit Raney-Ni in Ggw. von KOH in Bzl.-Alk. bei 35–45° hydriert u. das entstandene 4,5-Dimethylacridan mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oxydiert  $\rightarrow$  4,5 Dimethylacridin. A: 80%. — Die Methode soll den früheren überlegen sein, insbesondere die Oxydation mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , ob nun das Acridan auf obige oder andere Weise hergestellt worden ist. (W. B. s. A. Albert u. J. B. Willis, J. Soc. chem. Ind., 65, 26 (1946).)

### Austausch von Jod gegen Wasserstoff über Thiuroniumsalze

J  $\rightarrow$  H

s. 2, 111

### Schwefel †

HC † S

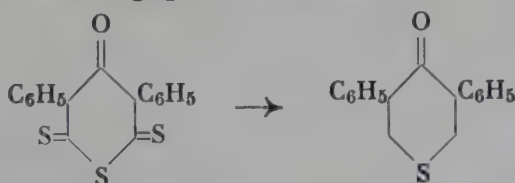
Zink

Zn

### Austausch von Schwefel gegen Wasserstoff

S  $\rightarrow$  H

70.



5 g 2,6-Dithio-3,5-diphenyl-1-thia- $\gamma$ -pyranon in kochender Essigsäure gelöst, Zn-Staub u. hierauf in kleinen Portionen konz. HCl zugegeben, nach einer halben Stde. diese Zugaben wiederholt u. noch ca. 2 Stdn. gekocht, bis die Farbe der Mischung schwachgelb wurde  $\rightarrow$  2 g 3,5-Diphenyl-1-thia- $\gamma$ -pyranon. (A. Schönberg u. Wafia Asker, Soc. 1946, 604.)

Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure

$\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{HNO}_3$

### Austausch von Mercaptogruppen gegen Wasserstoff

SH  $\rightarrow$  H

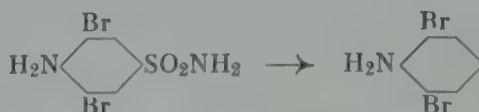
s. 1, 103



Schwefelsäure

 $H_2SO_4$ **Desulfonierung** $SO_2NH_2 \rightarrow H$ 

71.



3,5-Dibromsulfanilamid (Darst. s. 440) in 70 %ig.  $H_2SO_4$  im Oelbad erhitzt, bei einer Badtemp. von 175–180° 2 Stdn. schnell Wasserdampf durchgeleitet u. hierauf bei 105–110° Badtemp. weiter wasserdampfdestilliert  $\rightarrow$  2,6-Dibromanilin. A: 66–79%. — Ebenso: 2,6-Dichloranilin. A: 75–80%. (M. K. Seikel, Org. Synth. **24**, 47 (1944).)

Nickel

Ni

**Kohlenwasserstoffe aus Thioäthern** $CH_2SR \rightarrow CH_3$ 

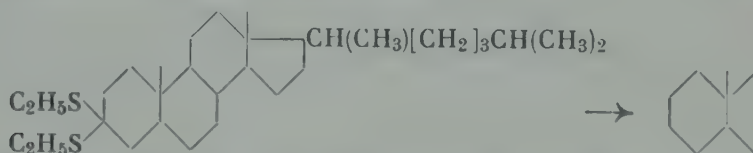
s. 2, 112/3

**Tetrahydrothiophenring-Oeffnung**

s. 2, 114

**Kohlenwasserstoffe aus Mercaptalen** $C(SR)_2 \rightarrow CH_2$ 

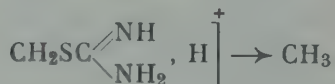
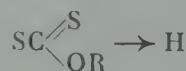
72.



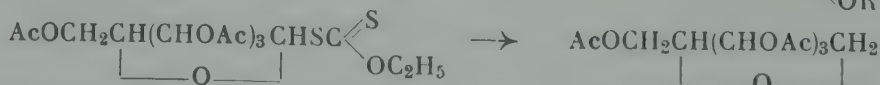
Cholestanon-3-thioacetal u. modifiziertes Raney-Ni (Darst. s. Original) in Dioxan 17 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  Cholestan. Roh-A: 91%. (W. B. s. S. Bernstein u. L. Dorfman, Am. Soc. **68**, 1152 (1946).)

**Kohlenwasserstoffe aus Thiuroniumsalzen**

s. 2, 111

**Kohlenwasserstoffe aus Xanthaten**

73.



Tetraacetyl-d-glucopyranosyl-äthyl-xanthat mit Raney-Ni in abs. Alk. 6 Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Tetraacetyl-1,5-anhydro-d-sorbit. A: 81%. (H. G. Fletcher jr., Am. Soc. **69**, 706 (1947).)

**Alkohole aus Thiolsäureestern** $\text{COSR} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$ 

s. 2, 101, 115

**Aldehyde aus Thiolsäureestern** $\text{COSR} \rightarrow \text{CHO}$ 

74.



Thiolpropionsäure-äthylester in 80 %ig. Alk. mit Raney-Ni 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Propionaldehyd isoliert als Na-Bisulfit-Komplex. A: 73%. (W. B. s. M. L. Wolfrom u. J. V. Karabinos, Am. Soc. **68**, 1455 (1946).)

**Kohlenstoff†****HC†C**

Natronlauge

NaOH

**Spaltung von 1,3-Sulfonylketonen**

s. 2, 116, 716

←

**Austausch von Carbalkoxygruppen  
gegen Wasserstoff**

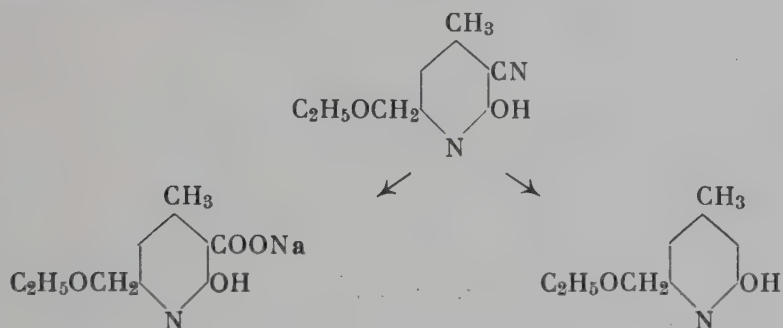
s. 2, 648

COOR → H

**Austausch von Cyan- und anderer,  
sich von der Carboxylgruppe ableitender  
funktioneller Gruppen gegen Wasserstoff;  
Carbonsäuren aus Nitrilen**

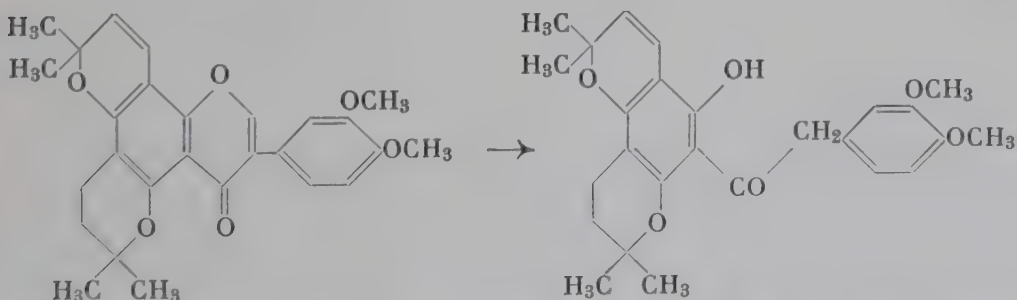
←

75.

3-Cyan-4-methyl-6-äthoxymethyl-2-pyridon mit NaOH im Autoklaven  
auf ca. 170°40 g 5 Stdn. erhitzt → 33 g Na-  
4-Methyl-6-äthoxymethyl-2-pyri-  
don-3-carboxylat.36 Stdn. erhitzt → 4-Methyl-6-  
äthoxymethyl-2-pyridon.  
A: 89%.(W. B. s. W. Wenner u. J. T. Platti, J. org. Chem. 11, 751 (1946).)  
s. a. 3, 665**Pyronring-Oeffnung**

C

76.

Isopomiferindimethyläther u. NaOH in W.-Alk. ca. 1/4 Stde. unter  
Rückfluß gekocht → Isopomiferitindimethyläther. A: 80%. (W. B.  
s. M. L. Wolfrom u. a., Am. Soc. 68, 406 (1946).)

**Cumarinring-Oeffnung**

s. 1, 104

C

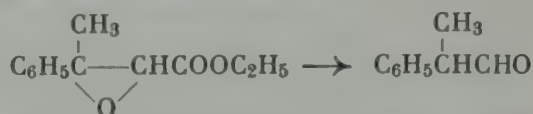
*Natriumalkoholat*

NaOR

**Aldehyde aus Glycidcarbonsäureestern**

←

77.



$\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-glycidcarbonsäure-äthylester (Darst. s. 681) langsam unter Schütteln zu einer Lsg. von Na in abs. Alk. gegeben, auf 15° gekühlt, W. zugefügt, über Nacht stehengelassen, das Salz abgesaugt (A: 80–85 %), zu HCl gegeben, zuerst gelinde u. dann 1 1/2 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt  $\rightarrow$   $\alpha$ -Phenylpropionaldehyd (A: 65–70 %). (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 24, 87 (1944).)

*Kupfersalz/Zink*Cu<sup>++</sup>/Zn**Reduktive Spaltung**

←

s. 1, 547

*Siliciumdioxid-Aluminiumoxyd*SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**Desalkylierung von Alkylbenzolen**

←

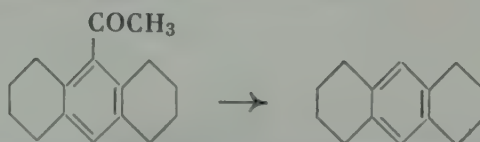
78. Diäthylbenzol in Bzl. bei 400° u. 500 lb./sq. in. über einen SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator geleitet  $\rightarrow$  Aethylbenzol. A. pro Passage 51,6 %, nach 12 Stdn. insgesamt 96 %. — Arbeiten unter Ueberdruck verbessert die Ausbeute u. schon den Katalysator. (W. B. s. W. M. Kutz u. B. B. Corson, Ind. Eng. Chem. 38, 761 (1946).)

*Bleidioxyd-Kaliumhydroxyd*PbO<sub>2</sub>-KOH**Austausch von Benzoyl gegen Wasserstoff**COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  $\rightarrow$  H

s. 1, 534

*Phosphorsäure*H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**Austausch von Acetyl gegen Wasserstoff**COCH<sub>3</sub>  $\rightarrow$  H

79.



9-Acetyloctahydroanthracen mit sirupöser (85 %ig.) H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Octahydroanthracen. A: 88 %. (W. B. s. R. T. Arnold u. E. Rondestvedt, Am. Soc. 68, 2176 (1946).)

*Schwefelsäure/Essigsäure*H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>COOH**Austausch von Carbalkoxygruppen gegen Wasserstoff**COOR  $\rightarrow$  H

s. 1, 558/9; 3, 625



Schwefelsäure

 $H_2SO_4$ 

s. 3, 621

Austausch von Acetyl gegen Wasserstoff

 $COCH_3 \rightarrow H$ 

s. 2, 117

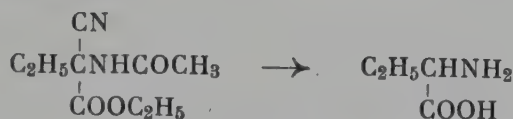
Halogenwasserstoffsäure

 $HHal$ Austausch von Cyangruppen  
gegen Wasserstoff $CN \rightarrow H$ 

s. 2, 118; 3, 631

Gleichzeitige Verseifung von Acylaminen  
und Carbonsäureestern  
 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren

80.



Aethyl-acetamidocyanessigsäureäthylester in 40%ig. HBr (oder HCl) 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  d,l- $\alpha$ -Aminobuttersäure. A: 82,4%. (W. B. s. N. F. Albertson, Am. Soc. 68, 450 (1946).)

Austausch von Carbalkoxygruppen  
gegen Wasserstoff $COOR \rightarrow H$ 

s. 2, 160, 641, 771

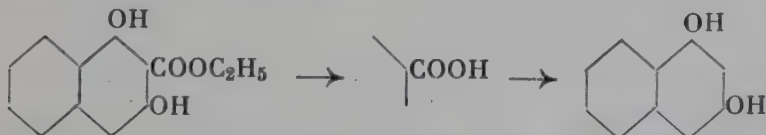
gleichzeitig Verseifung von Acylaminen  
u. Carbonsäureestern  
 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren  
s. 3, 674

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

Verseifung u. Decarboxylierung

81.



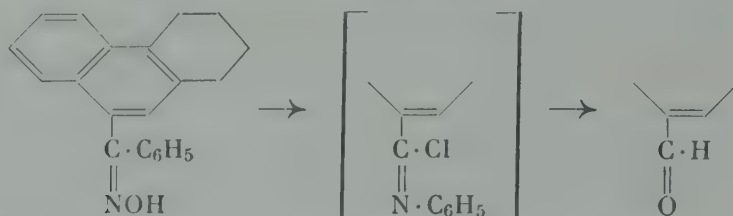
1,3-Dioxy-2-naphtoesäureäthylester (Darst. s. 739) in Dioxan unter  $N_2$  auf dem Dampfbad erhitzt, unter Rühren innerhalb 1 Stde. wss. Ba-(OH)<sub>2</sub>-Lsg. zugegeben u. weitere 3 Stdn. gerührt u. erhitzt  $\rightarrow$  1,3-Dioxy-2-naphtoesäure (A: 90%) zu abgekochtem W. bei Siedetemp. gegeben, unter Rühren u. in  $N_2$ -Atmosphäre 2 Stdn. gekocht, dekantiert, den Rückstand mit frischem W. wieder 2 Stdn. gekocht, die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter dekantiert u. zu den vereinigten roten Lsgn. etwas  $NaHSO_3$  zur Entfärbung gegeben  $\rightarrow$  Naphtoresorcin. Roh-A: 54–56%. (K. Meyer u. H. S. Bloch, Org. Synth. 25, 73 (1945).)

s. a. 3, 567

### Aldehyde aus Ketoximen mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung

←

82.



9-Benzoyl-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-oxim in Bzl. suspendiert, unter Rühren u. Kühlen innerhalb 45–60 Min. allmählich mit  $\text{PCl}_5$  versetzt, 15–20 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht, Bzl. u.  $\text{POCl}_3$  im Vakuum auf dem Dampfbad entfernt, den Rückstand in Äthylenchlorid gelöst, abgekühlt u. zu einer eisgekühlten Lsg., die aus wasserfreiem  $\text{SnCl}_2$  u. abs. Ae. durch Sättigen mit trockenem  $\text{HCl}$ -Gas hergestellt war, gegeben  $\rightarrow$  1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren-9-aldehyd. A: 68%. (W. B. s. G. H. Coleman u. R. E. Pyle, Am. Soc. 68, 2007 (1946).)

## Abgabe

### Sauerstoff $\downarrow$

HC  $\uparrow$  O

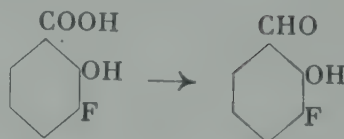
Natriumamalgam

Na, Hg

### Aldehyde aus Carbonsäuren

COOH  $\rightarrow$  CHO

83.



3-Fluorsalicylsäure in W. mit  $\text{NaOH}$  neutralisiert, mit p-Toluidin versetzt, bis zum Schmelzen des p-Toluidins erhitzt, unter kräftigem Rühren in W. gegossen,  $\text{NaCl}$  u. Borsäure zugesetzt, durch Zugabe von Eis die Temp. auf  $13\text{--}15^\circ$  gesenkt, bei dieser Temp. unter gutem Rühren abwechselnd Na-Amalgam u. Borsäure zugegeben, nach ca. 2 Stdn. filtriert, angesäuert u. mit Wasserdampf destilliert  $\rightarrow$  3-Fluorsalicylaldehyd. A: 57%. (L. N. Ferguson, J. C. Reid u. M. Calvin, Am. Soc. 68, 2502 (1946). Methode s. Weil, B. 41, 4147 (1908).)

Natrium/Ammoniak

Na/ $\text{NH}_3$ 

### Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen

OH  $\rightarrow$  H

s. 2, 119

*Borsäure***Aldehyde aus Carbonsäuren**

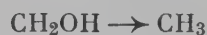
s. 3, 83

*Titandioxyd/Ameisensäure*

s. 1, 105

*Phosphor/Jod***Kohlenwasserstoffe aus Alkoholen**

s. 1, 73

*Vanadiumpentoxyd, Aluminiumoxyd***Kohlenwasserstoffe aus prim. Alkoholen**

84. Prim. aliphat. Alkohole können mit einem  $V_2O_5, Al_2O_3$ -Katalysator bei 40 at. u. 380–400° mit Ausbeuten von ca. 68% zu den entsprechenden Paraffinen hydriert werden. – B: n-Octylalkohol  $\rightarrow$  n-Octan. (Apparatur u. w. B. s. V. I. Komarewsky, C. F. Price u. J. R. Coley, Am. Soc. 69, 238 (1947).)

*Kupferchromit*

85. p-Biphenylmethylcarbinol (Darst. s. 36) mit Cu-Chromit bei 2000 lb./sq. in. u. 200°  $\rightarrow$  p-Aethylbiphenyl. A: fast quantitativ. (W. B. s. D. T. Mowry, W. F. Huber u. a., Am. Soc. 68, 1109 (1946).)  
s. a. 1, 106

*Jod/Phosphor*

s. 1, 73

*Palladium*

s. 1, 107

*Ueber Zwischenprodukte***Austausch von Hydroxyl gegen Wasserstoff über Halogenide**

86. 2-Oxy-6-methoxylepidin (Darst. s. 742) mit  $POCl_3$  ca. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-Chlor-6-methoxylepidin (A: 88–94%) mit Zn in Essigsäure 6 Stdn. bei 70° gerührt (Roh-A: 98%) oder mit Raney-Ni in abs. Alk. in Ggw. von KOH bei 60 lb./sq. in. u. 45–65° 2 Stdn. hydriert (A: 94%)  $\rightarrow$  6-Methoxylepidin(hydrat) (Ausg. f. 156). (K. N. Campbell u. a., J. org. Chem. 11, 803 (1946).)  
s. a. 1, 108; 2, 120/1

**Aldehyde aus Carbonsäuren****über Carbonsäurechloride**

s. 1, 100

## über Carbonsäureanilide

s. 2, 122

## über Carbonsäurehydrazide

s. 1, 109/10

Stickstoff  $\uparrow$ HC  $\uparrow$  N

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

## Carbonsäureimide aus Carbonsäureamiden

←

s. 1, 123

Kupfersulfat

CuSO<sub>4</sub>

## Kohlenwasserstoffe aus Hydrazinen

NHNH<sub>2</sub> → H

s. 3, 68

Kohlenstoff  $\uparrow$ HC  $\uparrow$  C

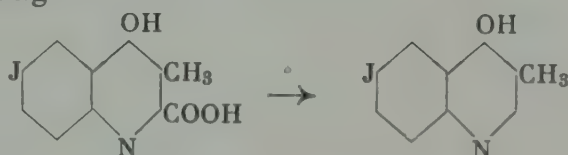
Ohne Hilfsstoffe

o. H.

## Decarboxylierung

COOH → H

87.



Die Decarboxylierung von bzgl.-Jod-3-methyl-4-oxy-chinolin-2-carbonsäuren kann in Mineralöl bei 270–275 ° durchgeführt werden, vorteilhafter aber in Dowtherm-A bei ca. 200 ° u. entsprechend längerer Reaktionszeit. — B: 6-Jod-3-methyl-4-oxychinolin. A: 96 %. (W. B. s. E. A. Steck, L. L. Hallock u. A. J. Holland, Am. Soc. 68, 1241 (1946).)

88. Die Decarboxylierung von 3-Carboxy-4-chinolinolen zu 4-chinolinolen (Ausg. f. 468) wurde entweder durch Erhitzen bis zum Smp., solange bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufhörte oder durch Eintragen in kochendes Dowtherm u. ca. 30-min. Erhitzen bis zur Lsg. oder schließlich in schwierigen Fällen durch Erhitzen des Ag-Salzes in Dowtherm (s. 93) durchgeführt. — B: 3-Carboxy-4-chinolinol → 4-Chinolinol. A: 95 %. (W. B. s. B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1264 (1946) u. weitere Contractarbeiten des OSRD.)

s. a. 1, 111; 2, 556, 604, 689

## Spaltung von Formylderivaten

CHO → H

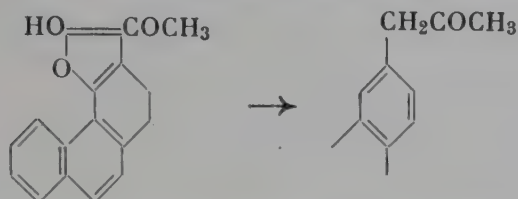
s. 2, 725a



**Furanring-Oeffnung****Subst. Acetone aus kondensierten Acetyloxyfuranen**

←

89.



3-Acetyl-2-oxy-4,5-dihydrophenanthro[4,3-b]furan (Darst. s. 157) 10 Min. auf 180–200° erhitzt u. hierauf bei der gleichen Temp. u. 0,1 mm destilliert → 3-Phenanthren-aceton. A: 81 %. (W. B. s. A. L. Wilds, W. J. Close u. J. A. Johnson, jr. Am. Soc. 68, 89 (1946).)

**Dimethylanilin**

←

**Decarboxylierung**

COOH → H

90. 2-Carboxyindol-3-aldehydanil u. Dimethylanilin langsam unter Rühren auf 193° zum Sieden erhitzt. ca. 20 Min. gekocht, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufhörte, W. zugegeben u. mit Wasserdampf destilliert → Indol-3-aldehyd. A: 75–80 %. — Die Decarboxylierung in Paraffinöl oder mit Cu in Tetralin oder Chinolin gab schlechte Ausbeuten. (A. C. Shabica u. a., Am. Soc. 68, 1156 (1946).)

**Kupfer**

Cu

s. 1, 112, 610

**Kupferoxyd**

91.



2-Methyloxazol-4-carbonsäure mit Chinolin u. ein wenig CuO im Bad auf 180–200° erhitzt u. schließlich kurze Zeit gekocht → 2-Methyloxazol. A: 80 %. (J. W. u. R. H. Cornforth, Soc. 1947, 96).)  
s. a. 3, 92

**Kupfercarbonat, basisches**

s. 1, 113

**Kupferchromit**CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

92. Imidazol-4,5-dicarbonsäure (Darst. s. 344) mit Kupferchromit nach Org. Synth. 19, 31, oder pulverisiertem Cu-Oxyd destilliert, wobei eine Temp. von 262–264° erreicht wird → Imidazol. A: 68–76 %. (H. R. Snyder, R. G. Handrick u. L. A. Brooks, Org. Synth. 22, 65 (1942).)  
s. a. 1, 112; 2, 124/5

*Silbersalze**Ag<sup>+</sup>*

93. Nitroderivate von Carboxychinolinolen lassen sich mit den üblichen Methoden durch Schmelzen oder Erhitzen in Dowtherm schlecht decarboxylieren. Dagegen gibt die Decarboxylierung ihrer Ag-Salze bessere u. auch bei größeren Ansätzen reproduzierbare Ausbeuten. — B: 415 g 3-Carboxy-8-nitro-4-chinolinol in heißem wss.  $\text{NH}_3$  gelöst, gesätt. wss.  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. zugegeben, 12 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, das entstandene Ag-Salz filtriert, bei  $170^\circ$  getrocknet, fein pulverisiert, in kleinen Portionen unter gutem Rühren zu heftig sd. Dowtherm-A (einer Mischung von Diphenyläther-Biphenyl, 26:74, vom Sdp.  $240^\circ$ ) gegeben u. weitere 2 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  8-Nitro-4-chinolinol. A: 45 %. (W. B. s. R. H. Baker u. a. Am. Soc. 68, 1267 (1946).) s. a. 3, 88

*Aluminiumchlorid**AlCl<sub>3</sub>*

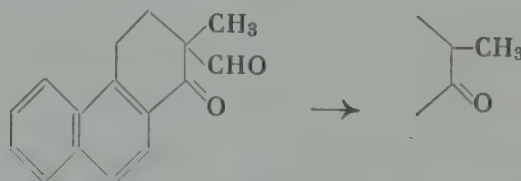
**Abspaltung von Substituenten  
bei der Friedel-Crafts-Reaktion**  
s. 2, 126

 $\leftarrow$ *Benzophenon* $\leftarrow$ 

**Decarboxylierung**  
s. 2, 127

 $\text{COOH} \rightarrow \text{H}$ *Salzsäure**HCl***Spaltung von Formylderivaten** $\text{CHO} \rightarrow \text{H}$ 

94.



2-Methyl-2-formyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren in  $\text{HCl}$ -Alk.-W.  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Keto-2-methyl-tetrahydrophenanthren. A: 88 %. (Auch alkalische Spaltmethoden s. A. L. Wilds u. C. Djerassi, Am. Soc. 68, 1715 (1946).)

**$\alpha$ -Oxypyrrole aus 5-Brompyrrol-2-carbonsäuren**  
s. 1, 227

 $\leftarrow$ *Nickel**Ni*

**Kohlenwasserstoffe aus Aldehyden  
Abbau um 1 C-Atom**  
s. 2, 128

 $\text{CHO} \rightarrow \text{H}$ *Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.*

**Aldehyde aus  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren**  
s. 2, 689

 $\text{COCOOH} \rightarrow \text{CHO}$

# Herstellung der O—N-Bindung

## Aufnahme

### Anlagerung an Stickstoff

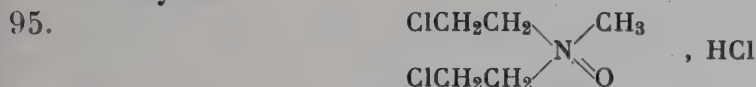
ON ↓ N

Peressigsäure

 $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H}$ 

N-Oxyde

N=O



Eine Lsg. von Methyl-bis-(β-chloräthyl)-amin-hydrochlorid in W. innerhalb 15 Min. unter Rühren zu 0,26-n. Peressigsäure, die  $\text{NaHCO}_3$  enthält, gegeben, 15 Min. bei 25° gerührt u. hierauf mit HCl angesäuert → Methyl-bis-(β-chloräthyl)-amin-oxyd-hydrochlorid. A: 85%. (W. B. s. M. A. Stahmann u. M. Bergmann, J. org. Chem. 11, 586 (1946).)

Benzopersäure

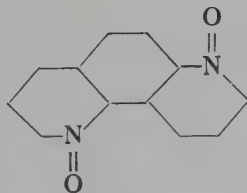
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}_2\text{H}$ 

s. 2, 129; 3, 450

Wasserstoffperoxyd

 $\text{H}_2\text{O}_2$ 

95 a.



m-Phenanthrolin-dihydrat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → m-Phenanthrolin-di-N-oxyd. A: 71%. —  $\text{H}_2\text{O}_2$  scheint vorteilhafter zu sein, als die sonst verwendete Benzopersäure. (W. B. s. F. Linsker u. R. L. Evans, Am. Soc. 68, 403 (1946).)

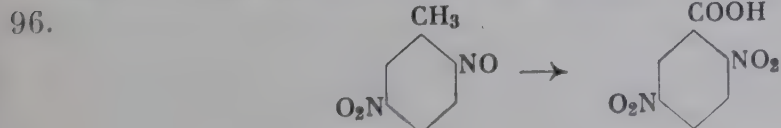
### Azoxyverbindungen aus Azoverbindungen

s. 2, 130

Kaliumbichromat

 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 

Nitro- aus Nitroso-verbindungen,  
gleichzeitig Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen



2-Nitroso-5-nitrotoluol (Darst. s. 98) in W. suspendiert, mit K-Bichromat, hierauf bei 5° unter gutem Rühren u. Kühlen mit konz.  $H_2SO_4$  versetzt, die Temp. allmählich auf ca. 65° erhöht u. noch 1 Stde. dabei belassen  $\rightarrow$  2,5-Dinitrobenzoesäure. A: 55–66%. (W. D. Langley, Org. Synth. 22, 44 (1942).)

## Austausch

### Wasserstoff $\nabla$

### ON $\nabla$ H

#### Cobaltinitrit

#### Nitroverbindungen aus Aminen



s. 1, 114; 2, 131, 524

#### Nitrosylchlorid

#### NOCl

#### Salpetrigsäureester aus Alkoholen

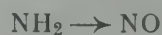


97. In 2-Octanol u. trockenes Pyridin bei 0–10° innerhalb 2½–3 Stdn. Nitrosylchlorid eingeleitet  $\rightarrow$  2-Octylnitrit. A: 80%. (N. Kornblum u. E. P. Oliveto, Am. Soc. 69, 465 (1947).)

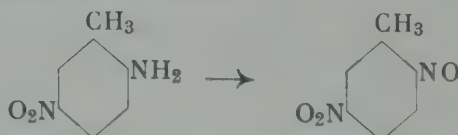
#### Sulfopersäure

#### $H_2SO_5$

#### Nitrosoverbindungen aus Aminen



98.

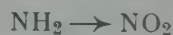


Eine Suspension von 5-Nitro-2-aminotoluol in  $H_2SO_4$  unter Rühren wiederholt mit Caro'scher Säure aus K-Persulfat u.  $H_2SO_4$  versetzt u. nach 4-stdg. Rühren bei 40° aufgearbeitet  $\rightarrow$  2-Nitroso-5-Nitrotoluol (Ausg. f. ON  $\nabla$  N. 96). A: 55–71%. W. S. Langley, Org. Synth. 22, 44 (1942).)

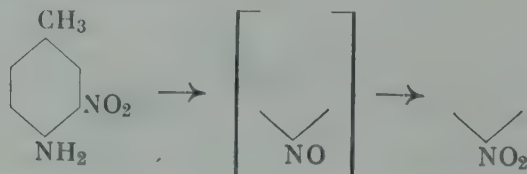
#### Ueber Zwischenprodukte

#### ü. Z.

#### Nitroverbindungen aus Aminen



99.



3-Nitro-p-toluidin zu einer Lsg. von  $NH_4$ -Persulfat in  $H_2SO_4$  gegeben, nach 12 Stdn. verdünnt, das ausgefallene 3-Nitro-4-nitrosotoluol filtriert u. gewaschen, die feuchte Substanz in kleinen Portionen in überschüssiger rauchender  $HNO_3$  gelöst u. solange auf dem Wasserbad



erhitzt, bis die Lsg. nicht mehr tief gefärbt war  $\rightarrow$  3,4-Dinitrotoluol-A: 88%. (H. J. Page u. B. R. Heasman, Soc. 123, 3235 (1923); A. J. Tomisek u. a., Am. Soc. 68, 1587 (1946).)

## Sauerstoff $\nabla$

ON  $\nabla$  O

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

### Salpetersäureester

ONO<sub>2</sub>

s. 2, 339

*Aluminiumsalze*

Al<sup>+++</sup>

### Salpetrigsäureester

ONO

100.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>ONO

Verfahren: Alkohole werden mit einem kleinen Ueberschuß wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. gemischt, hierauf innerhalb wenigstens 2 Stdn. unter kräftigem Rühren tropfenweise mit wss. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lsg. versetzt u. noch 1 Stde. stehengelassen. B: Isoamylnitrit. A: 100%. — Cyclohexylnitrit. A: 75%. (W. B. s. A. Chrétien u. Y. Longi, C. r. 220, 746 (1945).)

*Acetanhydrid*

(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O

### Salpetersäureester

ONO<sub>2</sub>

101.



Butylmonoglykoläther unterhalb 5° tropfenweise unter Rühren zu einer Mischung von HNO<sub>3</sub> u. Acetanhydrid gegeben u. noch 10–15 Min. weitergerührt  $\rightarrow$  Butylglykolnitrat. A: 90%. — Durch Zusatz von Acetanhydrid werden Oxydationen durch HNO<sub>3</sub> verhindert. (W. B. s. G. Desseigne, Bl. 1946, 98.)

*Stickstoffpentoxyd*

N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### Kohlehydrat-Nitrate

s. 2, 132

## Stickstoff $\nabla$

ON  $\nabla$  N

*Natriumcarbonat*

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

*Isoxazole*

○

s. 3, 384

## Abgabe

Wasserstoff  $\downarrow$ ON  $\uparrow$  H

Chromsäure

 $\text{CrO}_3$ Nitrosoverbindungen aus Hydroxylaminen  
s. 3, 761 $\text{NHOH} \rightarrow \text{NO}$ 

## Herstellung der O—Hal-Bindung

## Aufnahme

Anlagerung an Halogen

OHal  $\downarrow$  Hal

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Jodoxyverbindungen und Jodide  
aus Jodosoverbindungen $\text{JO} \begin{matrix} \nearrow \text{JO}_2 \\ \searrow \text{J} \end{matrix}$ 

Jodosobenzol (Darst. s. 103) schnell mit Wasserdampf destilliert, bis fast alles Jodbenzol entfernt ist  $\rightarrow$  Jodoxybenzol. A: 92–95%. (H. J. Lucas u. E. R. Kennedy, Org. Synth. 22, 72 (1942).)

## Austausch

Halogen  $\downarrow$ OHal  $\uparrow$  Hal

Natronlauge

NaOH

Jodosoverbindungen aus Jodid-dichloriden

 $\text{JCl}_2 \rightarrow \text{JO}$ 

Jodbenzol-dichlorid (Darst. s. 417) mit Na-Karbonat u. Eis im Mörser verrieben, bis das Eis geschmolzen ist, hierauf mit NaOH vermahlen, schließlich noch W. zugegeben u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Jodosobenzol (Ausg. f. 102, 769). A: 60–62%. (H. J. Lucas, E. R. Kennedy u. M. W. Formo, Org. Synth. 22, 70 (1942).)

*Natriumhypochlorit*

NaOCl

**Jodoxyverbindungen aus Jodid-dichloriden** $\text{JCl}_2 \rightarrow \text{JO}_2$ 

104.

 $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$ 

Frisch dargestelltes, pulverisiertes Jodbenzol-dichlorid (Darst. s. 417) mit NaClO-Lsg. u. etwas Essigsäure 1 Stde. auf dem Wasserbad bei 65–75° gerührt  $\rightarrow$  Jodoxybenzol. A: 87–94%. (M. W. Formo u. J. R. Johnson, Org. Synth. 22, 73 (1942).)

## Herstellung der O–S-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Wasserstoff und Sauerstoff**OS  $\downarrow\downarrow$  HO*Pyridin* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ **Schwefelsäureester von Steroiden**OH  $\rightarrow$  OSO<sub>3</sub>H

s. 1, 122

**Anlagerung an Schwefel**OS  $\downarrow\downarrow$  S*Salpetersäure* $\text{HNO}_3$ **Sulfonsäuren aus Disulfiden**RSSR  $\rightarrow$  2RSO<sub>3</sub>H

s. 1, 485

*Ozon* $\text{O}_3$ **Sulfone aus Thioäthern** $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{R}_2\text{SO}_2$ 

s. 1, 115

*Wasserstoffperoxyd* $\text{H}_2\text{O}_2$ **Sulfoxyde aus Thioäthern** $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{R}_2\text{SO}$ 

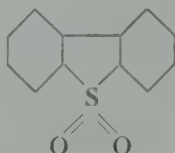
s. 1, 116. Auch w. Methoden s. Th. F. Lavine, J. biol. Chem. 169, 477 (1947).

**Sulfone aus Thioäthern** $\text{R}_2\text{S} \rightarrow \text{R}_2\text{SO}_2$ 

s. 1, 117; 2, 542, 558; 3, 502

**Cyclische Sulfone**

105.



Dibenzothiophen mit 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Eisessig 1 Stde. auf  $90^\circ$  erhitzt u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Dibenzothiophen-5-dioxyd. A: 96%. (H. Gilman u. J. F. Nobis, Am. Soc. 67, 1479 (1945). S. a. E. D. Amstutz u. a., Am. Soc. 69, 1922, 1920, 1925 (1947), die bei  $\text{H}_2\text{O}_2$ -angreifenden Verbindungen  $\text{CrO}_3$  als zuverlässigeres Oxydationsmittel empfehlen).

*Chromsäure* $\text{CrO}_3$ 

s. 3, 105

*Kaliumpermanganat* $\text{KMnO}_4$ 

s. 1, 492

**Sulfonamide aus Sulfinamiden** $\text{SONH}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{NH}_2$ 

s. 1, 269

*Halogen*

Hal

**Sulfochloride aus Rhodaniden** $\text{SCN} \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}$ 

s. 1, 118

**Sulfonsäuren aus Disulfiden** $\text{RSSR} \rightarrow 2\text{RSO}_3\text{H}$ 

s. 1, 119

**Sulfonsäuren aus Mercaptanen** $\text{SH} \rightarrow \text{SO}_3\text{H}$ 

s. 1, 120

**Sulfonsäurechloride aus Mercaptanen** $\text{SH} \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}$ 

s. 3, 418

**Austausch****Halogen  $\uparrow$** **OS  $\uparrow$  Hal***Alkalihydroxyd***Methansulfonsäureester** $\text{OH} \rightarrow \text{OSO}_2\text{CH}_3$ 

s. 1, 123

*Organische Basen***Schwefelsäureester** $\text{OH} \rightarrow \text{OSO}_3\text{H}$ 

s. 2, 133



**von Phenolen**

s. 1, 121

**von Steroiden**

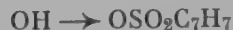
s. 1, 122

**Methansulfonsäureester**

s. 1, 123/4

**p-Toluolsulfonsäureester**

s. 1, 125, 233; 2, 134

**Partielle Tosylierung und Ditosylierung**

s. 2, 121, 135

**Kohlenstoff †****Zinkchlorid****Sulfonate aus Aethern**

s. 2, 567

**Chlor****Sulfonsäureamide aus Thioäthern  
über Sulfonsäurechloride**

s. 3, 420



## Herstellung der O—Ü-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an  
Sauerstoff und die übrigen Elemente****Ohne Hilfsstoffe**

o. H.

**Trialkylsilylsulfate**

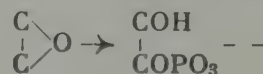
106.



Hexamethyldisiloxan langsam unter Kühlen u. Rühren zu rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die 20%  $\text{SO}_3$  enthält, gegeben  $\rightarrow$  Trimethylsilylsulfat. A: 69%.  
(L. H. Sommer u. a., Am. Soc. 68, 156 (1946).)

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff****OÜ ↓ OC***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Phosphorsäureester aus Oxidverbindungen**

s. 1, 126; 2, 136

**Alkoxy- aus Halogensilanen**

←

107.



Methyltribromsilan u. überschüssiges Äthylenoxyd → Methyltri-2-bromäthoxysilan. A: 87 %. (W. B. s. W. F. Gilliam, R. N. Meals u. R. O. Sauer, Am. Soc. 68, 1161 (1946).)

**Austausch****Wasserstoff †****OÜ † H***Trichlorbrommethan**CCl<sub>3</sub>Br***Phosphorylierung von Oxyverbindungen und Aminen**

s. 3, 263

←

**Halogen †****OÜ † Hal***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Alkylorthosilicate aus Siliciumhalogeniden und Alkoholen****Si(OR)<sub>4</sub>**

108.



SiCl<sub>4</sub> unter Kühlung mit Eis-Kochsalz so schnell wie möglich zu einem kleinen Ueberschuß Methanol gegeben u. sofort destilliert → Methylorthosilicat. A: bis zu 80 %. (D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 73 (1946).)

*Dimethylanilin***Dialkylchlorphosphonate**

s. 2, 137

**PO(OR)<sub>2</sub>Cl***Pyridin***C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N****Phosphorsäureester**

←

109.

Catecholoxychlorphosphin, das aus Pyrocatechol u. POCl<sub>3</sub> entsteht, reagiert in inerten Lösungsmitteln in Ggw. von Pyridin leicht mit Hydroxylgruppen. Durch Einwirkung von W. wird die schützende Catechol-

gruppe abgespalten. Die Trennung u. Reinigung des entstandenen Phosphorsäureesters läßt sich gut durchführen. (W. S. Reich, Nature, 157, 133 (1946).)

s. a. 2, 315

### bei Peptiden

### Amine aus Urethanen

s. 2, 138

## Alkylorthosilicate aus Alkylchlorsilicaten

←

110.



In Ggw. von tert. Aminen können die Halogenatome von Alkylchlorsilicaten ausgetauscht werden, ohne daß die ursprünglichen Alkoxy-Gruppen angegriffen werden. — B: Allylalkohol unter Kühlen u. Rühren zu einer Mischung von Diäthyl-dichlorsilicat u. trockenem Pyridin gegeben → Diäthyl-diallyl-orthosilicat. A: 72–80%. (W. B. s. D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 70 (1946).)

Magnesium

Mg

### Phosphorsäureester

←

s. 2, 139

Phosphoroxychlorid

POCl<sub>3</sub>

s. 1, 127

## Kohlenstoff †

OÜ † C

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

### Polymerisation von Alkoxysilanen

←

111.



Diäthyl-diäthoxy-monosilan mit 80%ig. Alk. unter Rühren 10 Stdn. auf 90° erwärmt → Octaäthyl-diäthoxy-tetrasilan. A: 80,3%. — Der Polymerisationsgrad hängt von der verwendeten Wassermenge ab. (W. B. s. K. A. Andrianov, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 633, 639.)

## Herstellung der O—C-Bindung

### Aufnahme

#### Anlagerung an Wasserstoff und Sauerstoff

OC  $\downarrow$  HO*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Allophanate**OOCNHCONH<sub>2</sub>

s. 2, 140

#### Anlagerung an Wasserstoff und Kohlenstoff

OC  $\downarrow$  HC*Silberoxyd*Ag<sub>2</sub>O

#### Carbonsäuren aus Aldehyden

CHO  $\rightarrow$  COOH

112. o- u. p-Oxybenzaldehyde können mit 0,5 Mol Ag<sub>2</sub>O u. Alkali gut zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden. B: Zu einer Lsg. von p-Oxybenzaldehyd u. NaOH in W. bei 50° unter gutem Rühren AgNO<sub>3</sub> in W. gegeben u. 30 Min. ohne Erhitzen weitergerührt  $\rightarrow$  p-Oxybenzoesäure. A: fast 100%. (J. A. Pearl, J. org. Chem. 12, 85 (1947).)

s. a. 1, 128/9; 2, 141

*Benzoylperoxyd/Jod* $\leftarrow$ 

#### Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl

H  $\rightarrow$  OH

s. 2, 173

*Bleitetraacetat*Pb (CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>

#### Acetoxyverbindungen aus Kohlenwasserstoffen

H  $\rightarrow$  OAc

s. 2, 142

**Sek. Alkohole**

s. 1, 130

**Acetoxyketone aus Ketonen**

s. 2, 143

#### 2-Oxymethylpyrrole aus 2-Methylpyrrolen

H  $\rightarrow$  OH

s. 1, 159

*Persulfat*S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>

#### Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl

s. 1, 131



*Selendioxyd**SeO<sub>2</sub>*

s. 2, 144

*Brom**Br***Aldonsäuren aus Kohlehydraten**

←

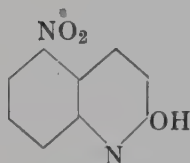
s. 2, 321

*Jod/Benzoylperoxyd***Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl**H  $\rightarrow$  OH

s. 2, 173

*Natriumhypochlorit**NaOCl***Carbostyrole**

113.



5-Nitrochinolin in  $H_2SO_4$  gelöst, mit soviel NaOH versetzt, daß das 5-Nitrochinolin noch in Lsg. bleibt, NaOCl-Lsg. zugegeben u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  2-Oxy-5-nitrochinolin. A: 85%. (W. B. s. J. D. Capps u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 60, 2104 (1938), 69, 176 (1947).)

*Natrium-pentacyan-ammin-ferroat**Na<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>]***o-Nitrosophenole aus Kohlenwasserstoffen****Baudisch-Reaktion**

s. 3, 298

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Phenole aus Kohlenwasserstoffen über Amine**

s. 1, 192

 **$\alpha$ -Oxyketone aus Ketonen über** **$\alpha$ -Isonitrosoketone**

s. 2, 145

 **$\alpha$ -Oxycarbonsäuren aus Carbonsäuren über** **$\alpha$ -Halogen-carbonsäuren**

s. 1, 451

**Anlagerung an Sauerstoff**OC  $\Downarrow$  OO*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Peroxyde**H  $\rightarrow$  OOH

s. 1, 132

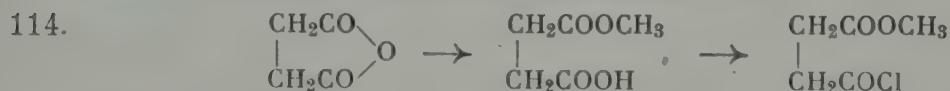
**Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff****OC ↓ ON***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Oxazole**

s. 2, 316

○

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff****OC ↓ OC***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Partielle und gemischte Carbonsäurederivate**

←



Bernsteinsäureanhydrid u. Methanol 35 Min. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht, in den folgenden 15—30 Min. öfter umgeschwenkt, bis die Mischung homogen war, u. hierauf noch 25—30 Min. halb in ein Dampfbad eingetaucht → Methylhydrogensuccinat (A: 95—96%) mit  $\text{SOCl}_2$  3 Stdn. auf 30—40° erwärmt →  $\beta$ -Carbomethoxypropionylchlorid (A: 90—93%). W. B. s. J. Cason, Org. Synth. 25, 19 (1945). Letzte Stufe s. a. W. S. Bishop. Org. Synth. 25, 71 (1945).)

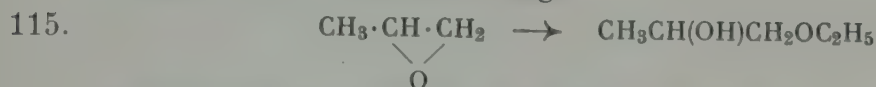
*Alkali***Isocumarinring-Oeffnung**

s. 2, 672

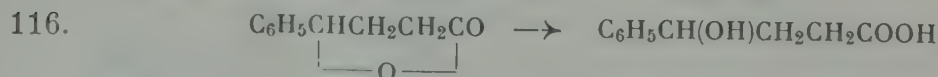
C

*Natronlauge**NaOH***Glykole aus Oxidoverbindungen**

s. 2, 146

**Oxyäther aus Oxidoverbindungen**

Propylenoxyd in Ggw. von NaOH zu Aethylalkohol innerhalb 4 Stdn. bei 76—77° gegeben u. hierauf noch 2 Stdn. gekocht → 1-Aethoxy-2-propanol. A: 81,4%. (Bedingungen, unter denen die isomeren Aether entstehen, u. w. B. s. H. C. Chitwood u. B. T. Freure, Am. Soc. 68, 680 (1946).)

**Oxycarbonsäuren aus Lactonen**

$\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -butyrolacton in NaOH bis zur Lsg. unter Rückfluß ge-

kocht, im Eisbad abgekühlt u. mit 6-n. HCl versetzt  $\rightarrow$   $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenylbuttersäure. A: ca. 100%. (R. R. Russell u. C. A. VanderWerf, Am. Soc. 69, 11 (1947).)

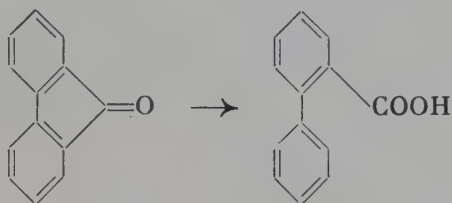
*Kaliumhydroxyd*

*KOH*

### Fluorenonring-Oeffnung

C

117.



Eine Lsg. von Fluorenon in Diphenyläther mit einem Ueberschuß von pulverisiertem KOH unter gutem Rühren  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $180^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  2-Phenylbenzoesäure. A: 93—96%. (C. D. Gutsche u. W. S. Johnson, Am. Soc. 68, 2239 (1946). Methode s. E. H. Huntress u. M. K. Seikel, Am. Soc. 61, 816, 1066, 1358 (1939).)

*Pyridin*

$C_5H_5N$

### Partielle und gemischte Carbonsäurederivate

$\leftarrow$

s. 2, 147

### Phtalate aus Alkoholen

$\leftarrow$

s. 2, 148

*Calciumchlorid*

$CaCl_2$

### Oxydative Furanring-Oeffnung

C

s. 2, 149

*Zinkchlorid*

$ZnCl_2$

### Ringöffnung bei O-Heterocyclen

s. 2, 520

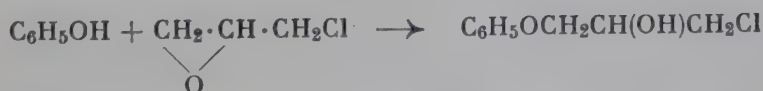
*Borfluorid*

$BF_3$

### Oxyäther aus Oxidoverbindungen



118.

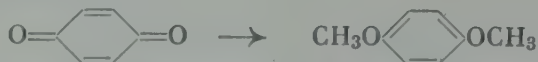


Epichlorhydrin langsam unter Rühren zu einer eiskalten Lsg. von  $BF_3$  u. Phenol in Bzl. gegeben u. weitere 30 Min. gerührt  $\rightarrow$  1-Phenoxy-3-chlor-2-propanol. A: bis zu 65%. (É. Levas u. H. Lefebvre. C. r. 222, 555 (1946).)

*Aluminiumamalgame**Al.Hg***Aether aus Chinonen**

←

119.



Zu einer Lsg. von 1,4-Benzochinon in 80%ig. Methanol in der Kälte langsam Al-Amalgam, hierauf 50%ig. KOH gegeben, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, allmählich Dimethylsulfat u. KOH-Lsg. zugesetzt, nochmals 1 Stde. erhitzt u. mit Wasserdampf destilliert → Hydrochinon-dimethyl-äther. (W. B. s. G. B. Marini-Bettolo u. F. S. Trucco, G. 73, 300 (1943).)

*Zinn(IV)-chlorid**SnCl<sub>4</sub>***Acetale aus Oxidoverbindungen**

←

s. 2, 150

*Schwefelsäure**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>***Ringöffnung bei O-Heterocyclen**

C

**Glykole aus Oxidoverbindungen**

s. 2, 151

**-Diketone aus Furanen**

s. 1, 133

**Desoxyzucker aus Glucalen**

s. 2, 152

**Verseifung von Kohlehydrathalbacetalen**

s. 1, 134

*Brom/Magnesiumhydroxyd**Br<sub>2</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub>***γ-Ketocarbonsäuren aus γ-Lactonen**

120.

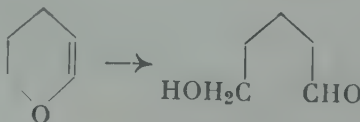


Eine heiße wss. Lsg. von MgSO<sub>4</sub> zu einer heißen Lsg. von γ-Phenyl-γ-butyrolacton in wss. NaOH gegeben, unter 10° gekühlt u. innerhalb 2 Stdn. unter Rühren Br<sub>2</sub> zugetropft → β-Benzoylpropionsäure. A: 83%. (R. R. Russell u. C. A. VanderWerf, Am. Soc. 69, 11 (1947). Methode s. J. A. McRae, E. H. Charlesworth u. D. S. Alexander, Can. J. Research 21B, 1 (1943).)

*Salzsäure**HCl***Pyranring-Oeffnung**

C

121.





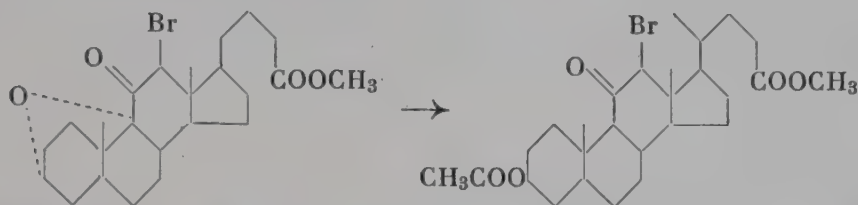
2,3-Dihydropyran in HCl kräftig gerührt, bis die Mischung homogen wird, u. hierauf weitere 20 Min.  $\rightarrow$  5-Oxypentanal. A: 79%. (G. F. Woods u. H. Sanders, Am. Soc. 68, 2111 (1946).)

Schwefelwasserstoff/Bromwasserstoff

$H_2S/HBr$

### Acoxy- aus Oxidverbindungen

122.



In einem Einschlußrohr mit 3,9-Epoxy-11-keto-12-bromcholansäuremethylester, Chlf. u. Acetanhydrid unter Kühlung mit Trockeneis  $H_2S$  u.  $HBr$  kondensiert, zugeschmolzen 17 Std. unter Eiskühlung stengelassen u. unter Nachbehandlung Diazomethan in Ae. u. hierauf mit Acetanhydrid-Pyridin aufgearbeitet  $\rightarrow$  3-( $\alpha$ )-Acetoxy-11-keto-12-bromcholansäuremethylester. A: 64%. — Durch Entfernung des freigesetzten  $Br_2$  mit  $H_2S$  wird die Ausbeute erhöht. (R. B. Turner u. a., J. Biol. Chem. 166, 353 (1946).)

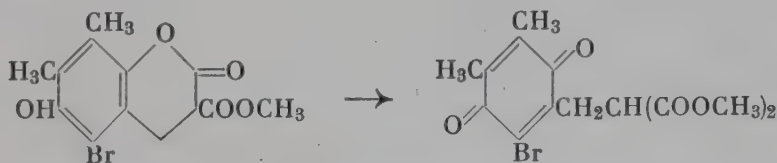
Eisen(III)-chlorid

$FeCl_3$

### Cumarinring-Oeffnung

C

123.



3-Carbomethoxy-3,4-dihydro-5-brom-6-oxy-7,8-dimethylcumarin mit  $FeCl_3$  in Methanol in Ggw. von HCl 12 Std. bei Zimmertemp. stengelassen  $\rightarrow$  2-(2,2-Dicarbomethoxyäthyl)-3-brom-5,6-dimethyl-benzochinon. A: 89%. (L. I. Smith u. P. F. Wiley, Am. Soc. 68, 887 (1946).)

### Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff

OC  $\Downarrow$  NC

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

### Urethane aus Alkoholen

OH  $\rightarrow$  OCONHR

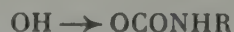
124.



symm.-Dipiperidino-isopropylalkohol u. Phenylisocyanat 30 Min. in Eis u. 16 Std. bei Zimmertemp. stengelassen  $\rightarrow$  symm.-Dipiperidino-isopropylphenylurethan. A: 87%. (Yao-Tseng Huang, Ming-Cheng Lu u. I. Chang, Brit. J. Pharmacol. 1, 273 (1946).)

**Thiocarbaminsäureester aus Rhodaniden**

s. 2, 153

*Pyridin* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ **Urethane aus Alkoholen**

125. 3,5-Methylengluco-gulo-heptitol u. Phenylisocyanat in Pyridin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Pentaphenylcarbamy-3,5-methylen-gluco-gulo-heptitol. A: 78%. (R. M. Hann, A. T. Ness u. C. S. Hudson, Am. Soc. 68, 1769 (1946).)

*Wasserstoffperoxyd* $\text{H}_2\text{O}_2$ **Carbonsäureamide aus Nitrilen**

126.



9-Acetamido-9-cyanfluoren, 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  u. soviel Aceton, wie zur homogenen Lsg. nötig ist, mit 10%ig.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. 4 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  9-Acetamido-9-carbamyfluoren. A: 68,5%. (G. H. Harris, B. R. Harriman u. K. W. Wheeler, Am. Soc. 68, 846 (1946).)

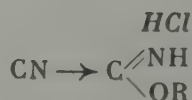
s. a. 1, 135; vgl. 3, 274

**Chinazolinring aus Isatinring**

s. 1, 293

*Salzsäure***Iminoester aus Nitrilen**

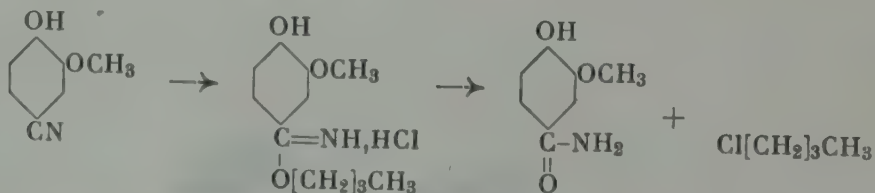
s. 2, 154—6

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Carbonsäureamide aus Nitrilen über Iminoester-hydrochloride**

127.



Da Vanillinsäureamid auch mit schwach alkalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach McMaster u. a., J. Indian Chem. Soc. 12, 652 (1935) nicht aus dem Nitril erhalten werden konnte, wurde es auf einem Umweg dargestellt: Vanillonitril in wasserfreiem Ae. u. abs. n-Butanol unter Eis-Salzkühlung mit trockenem HCl gesättigt u. 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  Vanillinsäure-imino-n-butylester-hydrochlorid (A:

83%) unter  $N_2$  bei 140—170° erhitzt, bis die Blasenbildung aufhörte → Vanillinsäureamid (A: 95%). D. M. Ritter, Am. Soc. 68, 2738 (1946).)

## Anlagerung an Kohlenstoff

OC ↓ CC

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Organoquecksilberverbindungen

←

s. UC ↓ CC

Xanthene

○

s. 2, 636

Natrium

Na

Aether aus Aethylenderivaten

C : C → CHC(OR)

128.



Prim., sek., verzweigte u. ungesättigte Alkohole können zufriedenstellend an Acrylsäureester unter Bildung von  $\beta$ -Alkoxypropionsäureestern angelagert werden. Mit wachsendem Mol-Gewicht des Alkohols wird die Addition schwieriger. Mit Al-Alkoholaten, konz. wss. NaOH oder Trimethylbenzylammonium-hydroxyd als Katalysator tritt keine Reaktion ein. — Verfahren: Na, im betreffenden Alkohol gelöst, wurde zu einer Lsg. des Acrylsäureesters im restlichen Alkohol unter Rühren u. unterhalb 40° gegeben,  $\frac{1}{2}$ —2 Stdn. unter Rückfluß gekocht oder über Nacht stehengelassen. — Längeres Erhitzen führt zur Polymerisation des Acrylsäureesters. — B: Acrylsäuremethylester u. Methylalkohol →  $\beta$ -Methoxypropionsäuremethylester. A: 86—91%. (W. B. s. C. E. Rehberg, M. B. Dixon u. C. H. Fisher, Am. Soc. 68, 544 (1946).)

$\beta$ -Cyanäthyläther aus Phenolen  
und Vinylcyanid

s. 2, 157

Polyäther

←

s. 3, 500

Alkali

←

Aether aus Aethylenderivaten

C : C → CHC(OR)

$\beta$ -Alkoxy-propionitrile

s. 2, 158

Natronlauge

NaOH

Dicarbonsäuren aus  $\beta$ -Ketocarbonsäuren

←

s. 2, 159

Kalilauge

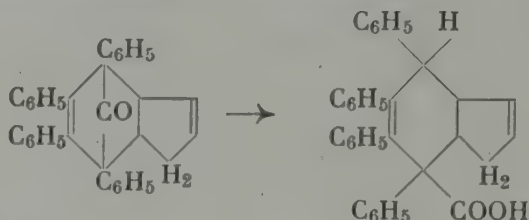
KOH

**Dicarbonsäuren und Ringketone aus**  
**β-Ketocarbonsäuren**  
 s. 2, 160

Alkalialkoholat

**Carbonsäuren aus Endocarbonylverbindungen**

129.



4,5,6,7-Tetraphenyl-4,7-endocarbonyl-tetrahydroinden mit alkoh. Alkali 20 Min. bis zur Lsg. behandelt → 7-Carboxy-4,5,6,7-tetraphenyl-3a,4,7,7a-tetrahydroinden. A: 82%. (W. B. s. C. F. H. Allen, J. E. Jones u. J. A. VanAllan, Am. Soc. 68, 708 (1946).)

Natrium/Alkohol

NaOR

**Acetessigsäureester aus Diketen**

130.



Diketen mit einer Lsg. von Na in Methylvinylcarbinol 32 Std. bei 0—5° umgesetzt → Methylvinylcarbinylacetoacetat (Ausg. f. 758). A: 89%. (W. B. s. W. Kimel u. A. C. Cope, Am. Soc. 65, 1992 (1943).)

Kaliumhydroxyd in Alk.

**α,β-Aethylenäther aus Acetylderivaten**

C : C → CH : C(OR)

131.



o-Chlorphenylbenzoylacetylen mit KOH in Methanol 5 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen → β-Methoxy-o-chlorobenzalacetophenon. A: ca. 100%. (C. L. Bickel, Am. Soc. 69, 73 (1947).)

Silberbenzoat/Jod

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOAg/J

**Glykole aus Aethylderivaten**  
 s. 1, 146

C : C → C(OH)C(OH)

Quecksilberverbindungen

Hg<sup>++</sup>

**Ketone aus Acetylderivaten**  
 s. 1, 136/7; 2, 161/2

C : C → COCH<sub>2</sub>



**Diketone und Furane aus Acetylenalkoholen**

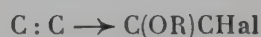
s. 2, 163

 $\leftarrow$  **$\alpha,\beta$ -Aethylenäther aus Acetylderivaten**

s. 1, 138

 **$\alpha$ -Alkoxyhalogenide aus Aethylderivaten**

s. 3, 425

*Zinkchlorid***Cumaran- und Chroman-derivate  
aus 2-wert. Phenolen**

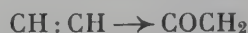
s. 1, 698

**Tokopherol-Synthese**

s. 2, 739

*Bleitetraacetat***Ketone aus Aethylderivaten**

s. 1, 139

*Benzoylperoxyd/Jod***Glykolbenzoate aus Aethylderivaten**

s. 2, 173

*Benzopersäure***Glykole aus Aethylderivaten  
über Oxidverbindungen**

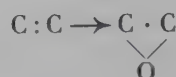
s. 2, 164

**Lactone aus Ketonen****Ringöffnung**

s. 1, 140

*Phtalpersäure***Oxidverbindungen aus Aethylderivaten**

s. 2, 165/6

**14-Oxysteroide**

132.

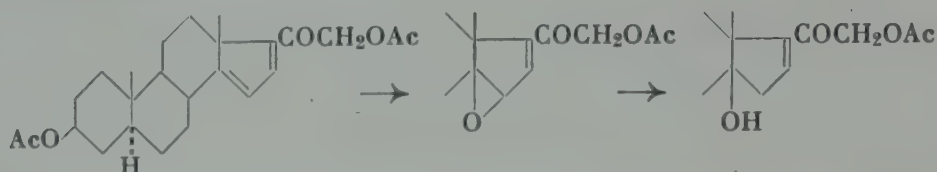


Caryophyllen mit  $V_2O_5$ , das mit  $H_2O_2$  in die Persäure übergeführt worden ist, in Aceton innerhalb 5 Stdn. unter Kühlung, unterhalb  $35^\circ$ , mit 30%ig.  $H_2O_2$  versetzt  $\rightarrow$  Caryophyllenoxyd. A: 80—85%. (W. Treibs, Chem. B., 80, 56 (1947). Methode s. B. 72, 7, 1194 (1939); Ang. Ch. 52, 698 (1939).)

## Vanadinpentoxyd



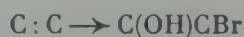
133.



1,1 g  $\Delta^{14,16}$ - $3\beta,21$ -Diacetoxy-20-oxo-5-*allo*-pregnadien in abs. Chlf. mit äther. Phtalmonopersäure 40 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  760 mg  $\Delta^{16}$ - $3\beta,21$ -Diacetoxy-14,15 $\beta$ -oxido-20-oxo-5-*allo*-pregnen, davon 200 mg in Alk. mit 2,5 %ig. vorhydriertem Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator 50 Min. bis zum Stillstand der H<sub>2</sub>-Aufnahme hydriert  $\rightarrow$  120 mg  $3\beta,21$ -Diacetoxy-14-oxy-20-oxo-17-*iso*-5,14-diallo-pregnan. – Phtalmonopersäure wurde der Benzopersäure vorgezogen, da evtl. beigemischtes  $\Delta^{16}$ - $3\beta,21$ -Diacetoxy-20-oxo-5-*allo*-pregnen mit ihr nicht reagiert u. sich nach der Oxydation besser entfernen läßt. – Hydrierung mit Pt verläuft zu energisch u. entfernt auch die Hydroxylgruppe. (P. A. Plattner, L. Ruzicka, H. Heußner u. E. Angliker, *Helv.* 30, 395 (1947). *W. B. s. Helv.* 30, 385 (1947).)

## Bromacetamid

## Bromhydrine aus Aethylenderivaten



s. 1, 405

## Ozon



## Ozonide aus Aethylenderivaten



s. 2, 167

## Oxoverbindungen

s. 1, 141/2

## Carbonsäuren

s. 1, 143

## Oxydative Ringöffnung



## Isocyclen

s. 2, 169

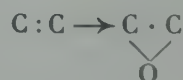
## Indole

s. 2, 168

## Wasserstoffperoxyd

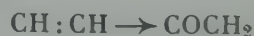


## Oxidoverbindungen aus Aethylenderivaten



s. 2, 166

## Ketone aus Aethylenderivaten



s. 2, 170

**Glykole aus Aethylenderivaten**

s. 1, 145; 2, 171

**Flavone**

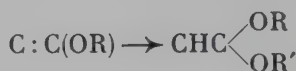
O

s. 1, 245

**Isatinring-Oeffnung**

C

s. 1, 281

**Säuren, Metallchloride****Acetale aus Vinyläthern und Alkoholen**

134.



Durch Erwärmen von Vinyläthern auf im allgemeinen mit Alkoholen niedere Temp., die 50° nicht übersteigt, u. in Ggw. einer Spur von Säuren, wie z. B.  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  oder  $H_3PO_4$  oder Metallchloriden, kann man Acetale mit Ausbeuten von 60—90% erhalten. — B: Butylvinyläther u. Linalool  $\rightarrow$  Butyl-linalylacetal. (W. B. s. M. F. Schostakovski u. N. A. Gerschtein, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 937 (1946).)

**Schwefelsäure****Ketone aus Acetylenderivaten**

135.



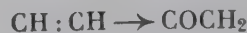
o-Chlorphenylbenzoylacetylen in konz.  $H_2SO_4$  bei Zimmertemp. 48 Stdn. stengelassen  $\rightarrow$  o-Chlordibenzoylmethan. A: ca. 100%. (C. L. Bickel, Am. Soc. 69, 73 (1947).)

s. a. 2, 818

**Oxynitroverbindungen aus Aethylenderivaten**

←

s. 2, 332

**Thionylchlorid****Ketone aus Aethylenderivaten**

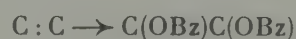
s. 1, 144

**Kaliumpermanganat****Glykole aus Aethylenderivaten****Stereoisomere**

s. 1, 145

**Jod/Silberbenzoat**

s. 1, 146

*Jod/Benzoylperoxyd***Glykolbenzoate aus Aethylenderivaten****Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl**

s. 2, 173

*Alkylhypochlorit***Chlorhydrine aus Aethylenderivaten**

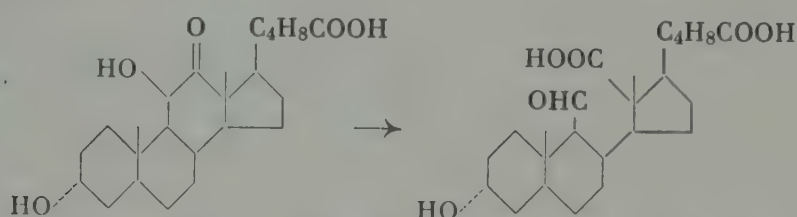
s. 2, 488

*Kaliumhypoiodit***Oxydative Ringöffnung**

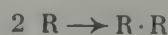
s. 2, 174/5

*Periodsäure*

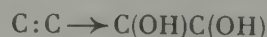
136.



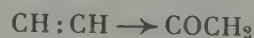
3( $\alpha$ ),11-Dioxy-12-ketocholansäure in Alk. mit wss. NaOH,  $NaHCO_3$  u. hierauf langsam unter Umschwenken mit einer wss. Lsg. von  $H_5JO_6$  u.  $NaHCO_3$  versetzt, über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen u. hierauf auf 45° erwärmt, bis sich 97%  $H_5JO_6$  umgesetzt hatten  $\rightarrow$  3( $\alpha$ )-Oxy-11 || 12-cholan-11-aldehyd-12,24-dicarbonsäure. A: 70%. (N. G. Brink u. E. S. Wallis, J. biol. Chem. 162, 667 (1946).)

*Eisen(III)-chlorid***Oxydative Verdopplung des Molekülgerüsts**

s. 2, 176

*Osmiumtetroxyd***Glykole aus Aethylenderivaten**

s. 1, 147-9; 2, 177/8

*Ueber Zwischenprodukte***Ketone aus Aethylenderivaten**

s. 2, 179



## Umlagerung

### Typus Wasserstoff/Sauerstoff



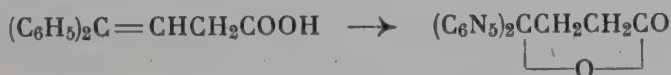
Schwefelsäure



### Lactone aus Aethylencarbonsäuren



137.



$\gamma,\gamma$ -Diphenylvinylelessigsäure in konz.  $H_2SO_4$  15 Min. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow \gamma,\gamma$ -Diphenylbutyrolacton. A: 95%. — Die Umlagerung ist reversibel. (W. S. Johnson, J. W. Petersen u. W. P. Schneider, Am. Soc. 69, 74 (1947).)

### Typus Wasserstoff/Kohlenstoff



Natronlauge



### Flavanone aus Chalkonen



s. 1, 150

Kalilauge



### Abbau von Ketonen um 2 C-Atome



s. 2, 494

Silberoxyd



### Synthesen mit Diazomethan



s. CC † Hal o. H.

Silbernitrat



### Arndt-Eistertscher Säureaufbau



s. 2, 216

Aluminiumsilikat



### Ketone aus 1,2 Glykolen



138.



Butandiol-2,3 bei 225° über einen Morden-Bentonit (Al-Silikat)-Katalysator (Darst. s. Original) geleitet  $\rightarrow$  Butanon-2. A: 86%. (A. N. Bourns u. R. V. V. Nicholls, Can. J. Research 25B, 80 (1947).)

Schwefel

S

**Willgerodt- und Kindler-Reaktion**

←

139.

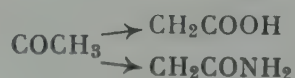


Es wurde gefunden, daß die Verwendung von konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Schwefel u. Pyridin bessere Ausbeuten gibt als das ursprüngliche Reagens Ammoniumpolysulfid. In Verbindung mit letzterem verbessern Thio-sulfat u. Ammoniumsulfid die Ausbeute. Außer Ketonen, auch rein aliph., geben Acetylene u. Olefine unter den Bedingungen der Willgerodt-Reaktion Carbonsäureamide, unter denen der Kindler-Reaktion Thioamide. Tert. Carbinole geben ebenfalls Carbonsäureamide. — B: 2-Acetylphenanthren  $\rightarrow$  2-Phenanthrenacetamid. A: 82%. — 1-Phenylpropin  $\rightarrow$   $\beta$ -Phenylpropionamid. A: 90%. (W. B. s. M. Carmack, DeLos F. DeTar u. D. B. Pattison, Am. Soc. 68, 2025, 2029, 2033 (1946). S. a. J. A. King u. F. H. McMillan, Am. Soc. 68, 2335 (1946).)

Ammoniumpolysulfid



**Carbonsäureamide und Carbonsäuren  
aus Methylketonen**

**Willgerodt-Umlagerung**

s. 1, 151/2; 2, 180/a

Salzsäure (Mineralsäure)

HCl

**Flavanone aus Chalkonen**

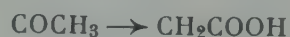
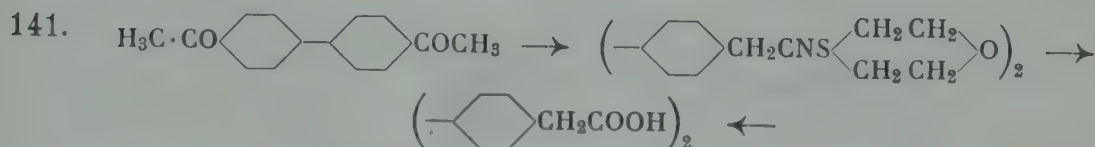
○

2'-Oxychalkone geben in verd. Essigsäure, die etwas Mineralsäure enthält, mit guten Ausbeuten — bis zu maximal 65% — u. innerhalb 5 Stdn. Flavanone. (T. Oyamada, J. Chem. Soc. Japan, 64, 864 (1943).) s. a. 1, 552/3

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

**Carbonsäuren aus Methylketonen  
über Thioamide**

**Willgerodt-Kindler-Reaktion**

Die Morpholin-Schwefel-Modifikation der Willgerodt-Reaktion wurde zur Synthese von Halogen-, Oxy-, Amino- u. Carboxy-arylessigsäuren benutzt. Auch Pyridyl- u. Chinolyl-methylketone gaben die Reaktion. während  $\alpha$ -Thienyl-methylketon nur teerige Produkte lieferte. — B: p,p'-Diacetylbiphenyl, S u. Morpholin 8—10 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4,4'-Biphenylenbis-(1-thioacetylmorpholin) (A: 88,5%) mit

NaOH in W.-Alk. ca. 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4,4-Biphenyl-diessigsäure (A: 86%). W. B. s. E. Schwenk u. D. Papa, J. org. Chem. 11, 798 (1946). S. a. R. L. Malan u. P. M. Dean, Am. Soc. 69, 1797 (1947).)

s. a. 2, 181

## Typus Sauerstoff/Stickstoff

OC  $\curvearrowright$  ON

Ohne Hilfsstoffe

*o.H.*

Subst. Asparaginsäuren aus ar. Oximen  
und Maleinsäureanhydrid

$\leftarrow$

s. 1, 153

Nitrosobenzol

$C_6H_5NO$

Isatogene

○

s. 2, 335

Nickel

Ni

Carbonsäureamide aus Aldoximen

CH : NOH  $\rightarrow$  CONH<sub>2</sub>

142.  $(CH_3)_2CH[CH_2]_3CH(CH_3)CH_2CH:NOH \rightarrow (CH_3)_2CH[CH_2]_3CH(CH_3)CH_2CONH_2$

Tetrahydrocitraloxim mit Raney-Ni unter Rühren 2 Stdn. auf 110 bis 120° erhitzt  $\rightarrow$  Tetrahydrogeranamid. A: 70%. (W. B. s. A. G. Caldwell u. E. R. H. Jones, Soc. 1946, 599.)

## Typus Sauerstoff/Kohlenstoff

OC  $\curvearrowright$  OC

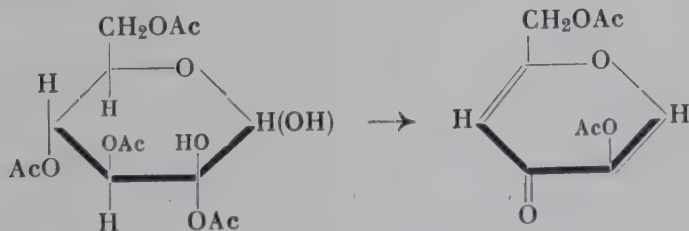
Pyridin

$C_5H_5N$

Pyrone aus Osonen

$\leftarrow$

143.



2,3,4,6-Tetraacetyl-glucoson-hydrat mit Pyridin-Acetanhydrid geschüttelt u. hierauf 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  5-Acetoxy-2-acetoxymethyl-pyron-(4). A: 80%. (M. Stacey u. L. M. Turton, Soc. 1946, 661.)

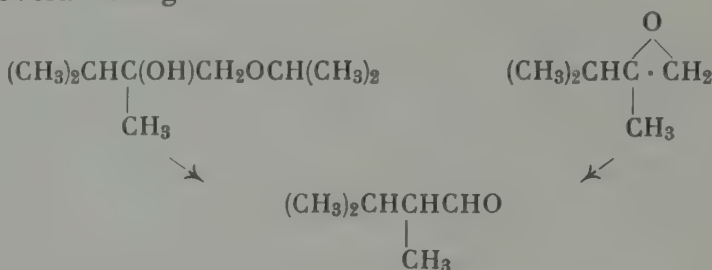
Salzsäure

HCl

Aldehyde aus 1,2-Glykolmonoäthern  
und Oxidverbindungen

←

144.

1-Isopropoxy-2,3-dimethyl-  
butanol-2

2-Methyl-1,2-butylenoxyd

mit 10 %ig. HCl 4–5 Stdn. unter Rückfluß gekocht  
→ 2,3-Dimethylbutanal.

A: 74 %.

A: 61 %.

(R. A. Barnes u. W. M. Budde, Am. Soc. 68, 2339 (1946).)

## Dihydrofurane aus Epoxyden

←

s. 2, 182

## Typus Stickstoff/Kohlenstoff

OC ↷ NC

Salzsäure

HCl

## O-Acyl- aus N-Acylderivaten

NAc → OAc

s. 1, 154; s. a. A. P. Phillips u. R. Baltzly, Am. Soc. 69, 200, (1947).

## Typus Kohlenstoff

OC ↷ CC

Pyridin

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N

## Oxidverbindungen aus Peroxyden

←

s. 2, 183

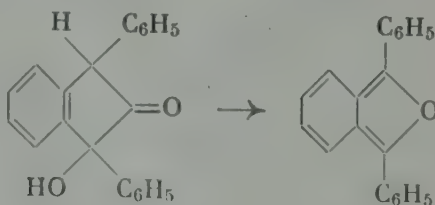
Sauerstoff

O<sub>2</sub>

## Furane aus Cyclopentanonen

←

145.





1,3-Diphenyl-1-oxy-2-indanon in alkoh. KOH mit Luft oder Sauerstoff  $\rightarrow$  1,3-Diphenylisobenzofuran. A: 80%. (C. Dufraisse u. S. Écary, C. r. 223, 1143 (1946).)

Schwefelsäure

$H_2SO_4$

**Tetrahydrofurane**

○

s. 2, 184

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

**Allylumlagerung**

$\leftarrow$

s. 2, 626

## Austausch

**Wasserstoff**

OC  $\nabla$  H

Elektrolyse

$\nabla$

**Chinone aus ar. Kohlenwasserstoffen**

$\leftarrow$

146. Benzol in 2%ig.  $Na_2SO_4$  mit 1 g Na-Acetat als Anolyt u. 5%ig.  $H_2SO_4$  als Katholyt mit 3 A/sq.dm. u. 5,5 V bei 15,2° elektrolysiert  $\rightarrow$  Chinon. A: 75,8%. (Yutaka Isomura, J. Chem. Soc. Japan 62, 1167 (1941).)

Fehlingsche Lösung

$\leftarrow$

**Benzile aus Benzoinen**

CH(OH)CO  $\rightarrow$  COCO

s. 1, 156

Silberoxyd

$Ag_2O$

**Carbonsäuren aus Alkoholen**

$CH_2OH \rightarrow COOH$

147. Vanillylalkohol mit frisch dargestelltem  $Ag_2O$  u. NaOH in W. mehrere Min. bei 75° umgesetzt  $\rightarrow$  Vanillinsäure. A: 93%. (I. A. Pearl, Am. Soc. 68, 429 (1946).)

Bleitetraacetat

$Pb(CH_3COO)_4$

**2-Oxymethyl- u. 2-Formylpyrrole  
aus 2-Methylpyrrolen**

$CH_3 \rightarrow CH_2OH$   
 $\rightarrow CHO$

s. 1, 159 .

Distickstofftetroxyd

$N_2O_4$

**Uronsäuren aus Glykosiden**

$\leftarrow$

148. Durch Oxydation mit  $N_2O_4$  lassen sich endständige Alkoholgruppen von Kohlehydraten oxydieren, ohne daß eine etwaige Glykosidbin-

ung angegriffen wird. — B: Trockenes Methylgalaktosid mit  $N_2O_4$ , das über  $P_2O_5$  getrocknet u. im  $O_2$ -Strom oxydiert worden war, 48 Stdn. bei  $0^\circ$  im Autoklaven stehengelassen, hierauf, ebenfalls unter Feuchtigkeitsausschluß, im Vakuum von Stickoxyden befreit, in W. unter Zusatz von etwas Harnstoff gelöst, filtriert u. bei  $40^\circ$  unter kräftigem Rühren mit einer Suspension von  $CaCO_3$  behandelt  $\rightarrow$  Ca-Galakturonat. A: 75—84%. (K. Maurer u. G. Drefahl, Chem. B. 80, 94 (1947).)

Salpetersäure

$HNO_3$

**Carbonsäuren aus Alkoholen**

$CH_2OH \rightarrow COOH$

s. 2, 185

Schwefel

S

**Aminoaldehyde aus Nitrokohlenwasserstoffen**

$\leftarrow$

s. 1, 162

Ammoniumpolysulfid

$(NH_4)_2S_x$

**Carbonsäureamide aus Mercaptanen**

$CH_2SH \rightarrow CONH_2$

s. 3, 394

Thionylchlorid

$SOCl_2$

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen,  
gleichzeitig Carbonsäurechloride aus  
Carbonsäuren**

$\leftarrow$

s. 2, 519

Selendioxyd

$SeO_2$

**Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_3 \rightarrow CHO$

**Die Verwendung von Selendioxyd  
bei der Darstellung von  
Chinolinaldehyden**

s. 1, 163

**Ketone aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_2 \rightarrow CO$

s. 1, 164; 2, 186

Chromoxyd-Kobalthydrat-Calciumcarbonat

$\leftarrow$

**Ketone aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_2 \rightarrow CO$

149.



In p-Aethylphenylacetat, das 5% einer 1 : 1 : 8-Mischung von Chromoxyd-Cobalthydrat-Calciumcarbonat enthält, bei  $140\text{--}145^\circ$  15 Stdn. Sauerstoff eingeblasen u. das Reaktionsprodukt 2 Stdn. mit Acetan-

hydrid-Natriumacetat unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  p-Acetylphenylacetat. Umsatz: 24%. A: 79%. (W. S. Emerson u. a., Am. Soc. 68, 1665 (1946).)

Chromsäure

$\text{CrO}_3$

### Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CHO}$

s. 1, 166

### Ueber Aldehydacetate

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}(\text{OOCCH}_3)_2 \rightarrow \text{CHO}$

150.



o-Nitrotoluol in Eisessig, Acetanhydrid u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterhalb  $10^\circ$  mit  $\text{CrO}_3$  unter Rühren innerhalb 2 Stdn. versetzt u. noch 5 Stdn. weitergerührt  $\rightarrow$  o-Nitrobenzaldiacetat (A: 23—24%) in wss.-alkoh.  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  suspendiert u. unter Rühren u. Rückfluß 45 Min. gekocht  $\rightarrow$  o-Nitrobenzaldehyd (A: ca. 74%). (S. M. Tsang, E. H. Wood u. J. R. Johnson, Org. Synth. 24, 75 (1944).)

### Ketone aus Kohlenwasserstoffen

$\text{CH}_2 \rightarrow \text{CO}$

s. 2, 187

### Chinone aus Kohlenwasserstoffen

$\leftarrow$

151.



Zu Acenaphten in sd. Eisessig innerhalb 15—30 Min. unter Rühren grob pulverisiertes  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  so gegeben, daß das Sieden nicht zu heftig wird, 15 Min. unter Rückfluß gekocht, heißes W. zugesetzt, filtriert, mit W. gewaschen, den Filtrerrückstand mit 10%ig. wss. Na-Carbonat-Lsg. versetzt, 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt u. heiß filtriert, um das als Nebenprodukt entstandene Naphtalsäureanhydrid zu entfernen, den Filtrerrückstand mit 40%ig.  $\text{NaHSO}_3$ -Lsg. 45 Min., nach Zusatz von W. noch 10 Min. unter Rückfluß gekocht, filtriert u. das kochende Filtrat mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorsichtig angesäuert  $\rightarrow$  Acenaphtenchinon. A: 42—60%. (C. S. Maxwell u. C. F. H. Allen, Org. Synth. 24, 1 (1944).)

### Filmreaktor

s. 1, 168

### Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen

$\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$

s. 1, 169

gleichzeitig Nitro- aus  
Nitrosoverbindungen

s. 3, 96

**$\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte  $\gamma$ -Lactone aus Dihydrofuranen**

s. 2, 188

**Mangandioxyd**

$MnO_2$

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_3 \rightarrow COOH$

152. 2,4-Dichlortoluol in 58%ig.  $H_2SO_4$  unter kräftigem Rühren bei 80° innerhalb 16—19 Stdn. mit  $MnO_2$  u. konz.  $H_2SO_4$  versetzt  $\rightarrow$  2,4-Dichlorbenzoesäure. A: 80—88%. W. B. s. J. K. Feldman u. a., J. Gen. Chem. (UdSSR.) 15, 962 (1945).)

**Kaliumpermanganat**

$KMnO_4$

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_3 \rightarrow COOH$

s. 1, 170/1

**Carbonsäuren aus Alkoholen**

$CH_2OH \rightarrow COOH$

153. Eine Suspension von 2-Benzoylamino-2-methyl-n-propanol unter kräftigem Rühren mit  $KMnO_4$  so versetzt, daß die Temp. nicht über 40° steigt. u. weitergerührt, bis die Mischung sich auf Zimmertemp. abgekühlt hat  $\rightarrow$   $\alpha$ -Benzoylamino-isobuttersäure. A: 91—93%. —  $KMnO_4$  erwies sich anderen Oxydationsmitteln wie z. B.  $PbO_2$ ,  $CrO_3$ ,  $NH_4$ -Persulfat oder  $HNO_3$  überlegen. (W. B. s. J. H. Billman u. E. E. Parker, Am. Soc. 66, 538 (1944). S.a. H. J. Klosterman u. E. P. Painter, Am. Soc. 69, 1674 (1947).)

**Uronsäuren aus Glykosiden**

s. 2, 189

**Carbonsäureamide aus Aminen**

$CH_2NR_2 \rightarrow CONR_2$

s. 2, 190

**Chlor**

$Cl_2$

**Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen**

$CH_3 \rightarrow COOH$

s. 1, 172

**Eisen(III)-sulfat**

$Fe_2(SO_4)_3$

**Chinone aus Phenolen über Aminophenole**

s. 1, 173

**Ueber Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Synthesen nach Kröhnke**

s. 1, 197—9

**Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen über Halogenide**

s. 1, 410

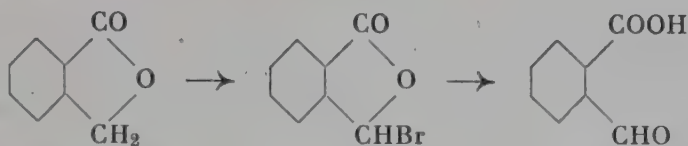
$CH_3 \rightarrow CHO$



### o-Aldehydocarbonsäuren aus Phtaliden über 2-Halogenphtalide

←

154.



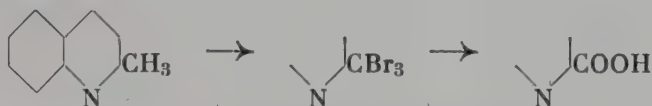
In Phtalid bei 135—150° innerhalb 10—13 Stdn.  $\text{Br}_2$  mit Hilfe eines  $\text{CO}_2$ -Stromes geleitet  $\rightarrow$  2-Bromphtalid (A: 82—95%) mit W. unter Rühren ca. 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, bis die Phtalidschicht verschwunden ist  $\rightarrow$  Phtalaldehydsäure (A: 78—85%). (R. L. Shriner u. F. J. Wolf, Org. Synth. 23, 74 (1943).)

### Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen

#### über Trihalogenide

 $\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$ 

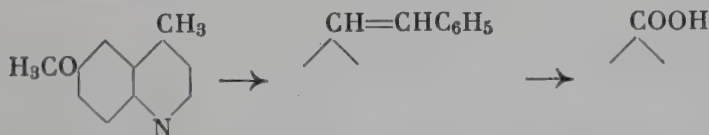
155.



Zu einer Mischung von wasserfreiem Na-Acetat u. 229 g Chinaldin in Eisessig bei 70—75° innerhalb 20 Min. eine Lsg. von  $\text{Br}_2$  in Eisessig gegeben, 1 Stde. auf 90—95° erhitzt u. über Nacht stehen gelassen  $\rightarrow$   $\alpha$ -Tribromchinaldin (A: ca. 80%) in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 10) bei 115—125° Badtemp. 10 Stdn. gerührt  $\rightarrow$  Chinaldinsäure (A: 90—98%). K. N. Campbell, C. H. Helbing u. J. F. Kerwin, Am. Soc. 68, 1840 (1946).)

#### über Styrylderivate

156.



20 g 6-Methoxylepidin (Darst. s. 86) mit Benzaldehyd u. geschmolzenem  $\text{ZnCl}_2$  ca. 5 Stdn. im Oelbad auf 185—190° erhitzt, bis kein W. mehr überdestillierte  $\rightarrow$  27,2 g rohes 6-Methoxy-4-styrylchinalin mit  $\text{KMnO}_4$  in 50%ig. Pyridin oder besser Aceton  $\rightarrow$  Chininsäure (A: 70—85%). (K. N. Campbell u. a., J. org. Chem. 11, 803 (1946). S. a. Am. Soc. 68, 1840 (1946).)

### Sauerstoff $\nabla$

OC  $\nabla$  O

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

### $\beta$ -Halogenacetale aus $\alpha,\beta$ -Aethylenaldehyden

←

S. 2, 483

**Acetylierung**OH  $\rightarrow$  OAc

s. 1, 174; 2, 191

**Partielle Acetylierung**

s. 2, 192

**Cumarin-Synthese**

○

s. 2, 635

Natrium

Na

**Chromone**

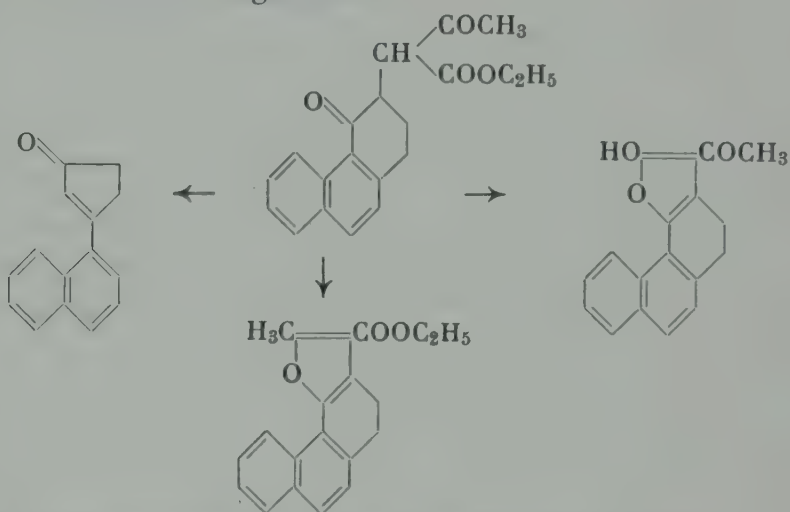
s. 1, 546; 2, 642

Natrium/Alkohol

NaOR

**Cyclopenten- und Furanringschluß**

157.

**4-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthren-3-acetessigsäure-äthylester**

mit KOH in abgekochtem,  $\text{CO}_2$ -freiem W. u.  $\text{N}_2$ -Atmosphäre 8 Stdn. gekocht, wobei die KOH-Konzentration allmählich auf 2,5% erhöht wurde  $\rightarrow$  4<sup>1,3'</sup>-2'-Keto-1,2-dihydro-3,4-cyclopenteno-phenanthren. A: 74%.

in abs. Alk. mit trockenem HCl behandelt u. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-Methyl-4,5-dihydrophenanthro[4,3-b]furan-3-carbonsäure-äthylester. A: 96%.

mit Na in Alk.-Bzl. 12 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  3-Acetyl-2-oxy-4,5-dihydrophenanthro[4,3-b]furan. (Ausg. f. 89.) A: 86%.

(W. B. s. A. R. Wilds, W. J. Close u. J. A. Johnson jr., Am. Soc. 68, 83, 86, 89 (1946).)

**Michael-Reaktion**

s. 2, 613/4

 $\leftarrow$

*Natriumacetat* $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ **Acetylierung** $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

158. 7-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren mit Acetanhydrid u. geschmolzenem Na-Acetat 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  7-Acetoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren. A: ca. 100%. (H. R. Mighton u. R. C. Elderfield, J. org. Chem. 11, 247 (1946).)

s. a. 2, 193

*Kaliumcarbonat* $\text{K}_2\text{CO}_3$ **Tetrahydrofurane**

○

s. 2, 594

*Triäthylamin* $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ **Flavonolsynthese**

s. 2, 656

*Pyridin* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ **Acetylierung** $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

s. 2, 194/5

**Acetylierung von Kohlehydraten**

s. 1, 176; 2, 196

**Acetylierung von Cholin**

s. 2, 197

**Propionate**

s. 2, 198

**Tritylierung bei gleichzeitiger****Acetylierung**

s. 2, 250; 3, 212

**Carbonsäureanhydride aus Carbonsäuren** $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OC}$ 

s. 2, 295

*Kupfersulfat* $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ **Isopropylidenderivate**

s. 1, 175; 2, 199

**Borsäureester** $\text{B}(\text{OR})_3$ 

159. Borsäure u. Äthylenchlorhydrin 4—5 Stdn. unter einem Soxhlet-Apparat mit wasserfreiem  $\text{CuSO}_4$  4—5 Stdn. bei 170—200° gekocht  $\rightarrow$  Tri-(2-chloräthyl)-orthoborat. A: 90%. (W. B. s. W. J. Jones u. a., Soc. 1946, 824, 820, 823.)

Zinkchlorid

 $\text{ZnCl}_2$ 

Acetylierung

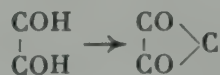
 $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

s. 1, 180; 2, 102

**tert. Alkohole**

160. tert.-Butylalkohol mit Acetanhydrid in Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  langsam zum Sieden erhitzt u. hierauf 2 Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  tert.-Butylacetat. A: 53–60 %. (R. H. Baker u. F. G. Bordwell, Org. Synth. 24, 18 (1944).)

Acetale



s. 2, 200

Furanringschluß



s. 2, 663

Quecksilber(II)-acetamid



Steroid-glykoside

 $\text{OH} \rightarrow \text{OR}$ 

s. 2, 201

Borfluorid

 $\text{BF}_3$ 

Acetylierung

 $\text{OH} \rightarrow \text{OAc}$ 

s. 1, 177

**Acetylierung schwer  
acetylierbarer Hydroxylgruppen**  
s. 2, 202

Keten

 $\text{CH}_2\text{:C:O}$ 

**Allgemeine Methode zur Darstellung  
von Carbonsäureanhydriden**



s. 1, 178

Emulsin



Biosen aus Monosen

 $\text{OH} \rightarrow \text{OR}$ 

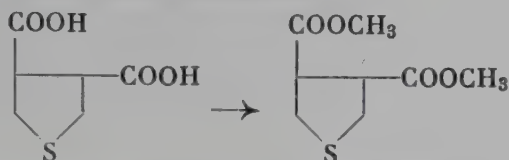
161.  $2 \text{ C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \left[ \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \right] \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_9(\text{OCOCH}_3)_8$

Eine Lsg. von 1,65 kg Glucose in W. mit Emulsin u. etwas Toluol versetzt, bei Zimmertemp. 5 Wochen stehengelassen, aufgeköcht, mit W. verdünnt, filtriert, mit Hefe in W. versetzt, bei 28–32° 12–14 Tage stehengelassen, mit überschüssigem pulverisiertem  $\text{CaCO}_3$  30 Min. gekocht, filtriert, eingedampft, wasserfreies Na-Acetat u. Acetanhydrid zugefügt u. vorsichtig ca. 20 Min. zum Sieden erhitzt  $\rightarrow$  77–87 g  $\beta$ -Octaacetyl-gentiobiose. (B. Helferich u. J. F. Leete, Org. Synth. 22, 53 (1942).)



**Acetylchlorid****Carbonsäureester aus Carbonsäuren**

162.



trans-Thiophan-3,4-dicarbonsäure in Methanol mit Acetylchlorid versetzt u. 30 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  trans-3,4-Dicarbomethoxythiophan. A: 96%. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 174 (1947).) s. a. 3, 733

**Phosphorpentoxyd****Isopropylidenderivate**

s. 1, 468

**Phosphorsäure****Acetylierung**

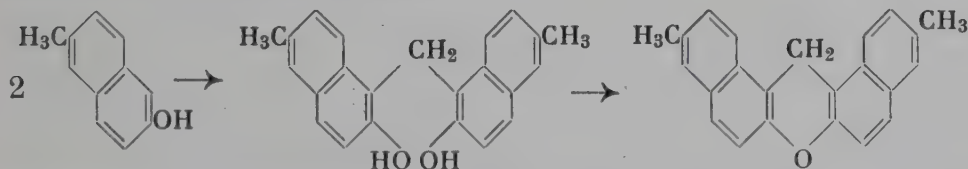
s. 1, 179

**Phosphoroxychlorid****Cuminaringschluß**

s. 2, 673

**Xanthene über Methylendiaryle**

163.



Zu einer Lsg. von 6-Methyl-2-naphtol in verd. HCl-Alk. 35 %ig. Formaldehyd gegeben u. kurz erhitzt  $\rightarrow$  Bis-(2-oxy-6-methyl-1-naphtyl)-methan (A: 100%) in der Wärme in Toluol gelöst,  $\text{POCl}_3$  zugegeben u. ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $110^\circ$  erhitzt, bis die HCl-Entwicklung nachläßt  $\rightarrow$  3,11-Dimethyl-14-dibenzo-[a,j]-xanthen (A: 100%). (R. Royer, A. ch. [12] 1, 395 (1946).)

**p-Toluolsulfonsäure****Carbonsäureester aus Carbonsäuren****unbeständige Carbonsäureester**

164.

Brenztraubensäure, abs. Methanol u. ein wenig p-Toluol-sulfonsäure in Bzl. mit aufgesetzter Kolonne (s. Original) ca.  $1\frac{1}{2}$  Tage im Oelbad auf  $150\text{--}155^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  Brenztraubensäure-methylester. A: 65—71%. (A. Weißberger u. C. J. Kibler, Org. Synth. 24, 72 (1944).)

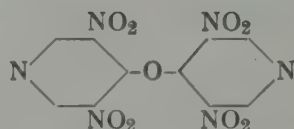
**Fettsäureester**

165. Bei der Veresterung von Fettsäuren mit Glycerin eignet sich p-Toluolsulfosäure als Katalysator besser als Phenylsulfonsäure, da sie Oelsäure oder Olein weniger angreift. (N. Ivanoff, *Chimie et industrie*, 53, 41 (1945); *Bull. mat. grasses inst. colonial Marseille*, 29, 13 (1945).)

*p*-Toluolsulfonsäurechlorid*TosCl***Symm. Aether**

ROR

166.

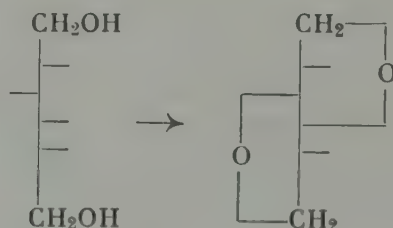


3,5-Dinitro-4-oxypyridin u. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Diäthylanilin suspendiert 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt  $\rightarrow$  Di-(3,5-dinitro-4-pyridyl)-äther. A: 80%. (V. A. Petrow u. J. Saper, *Soc.* 1946, 588.)

Schwefelsäure

 $H_2SO_4$ **Anhydrozucker**

167.



Sorbit mit ein wenig konz.  $H_2SO_4$  im Vakuum 1 Stde. auf 140—150° Oelbadtemp. erhitzt  $\rightarrow$  1:4,3:6-Dianhydrosorbit. Roh-A: 82%. (R. C. Hockett u. a., *Am. Soc.* 68, 927 (1946).)

**Aether aus Alkoholen****bei gleichzeitiger Umlagerung**

s. 2, 203

**Kohlehydrat-Acetale****Methylanderivate**

s. 2, 204

**Aethylidenderivate**

s. 2, 205

**Acetylierung**

s. 1, 181; 3, 462

 $OH \rightarrow OAc$ **Reaktionsträge Hydroxylgruppen**

s. 1, 180





*Perchlorsäure***Acetylierung**

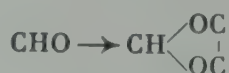
171. Steroide können mit ausgezeichneten Ausbeuten durch Behandeln in Eisessig-Acetanhydrid bei 18° mit etwas  $\text{HClO}_4$  u. 30 Min. Stehenlassen unterhalb 35° acetyliert werden. (B. Whitman u. E. Schwenk). Am. Soc. 68, 1865 (1946).)

**Differenzierte Acetylierung  
der Hydroxylgruppe in Oxyaminosäuren**

s. 1, 183

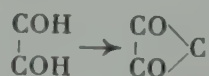
*Ammoniumchlorid***Acetale aus Aldehyden**

s. 3, 711

*Salzsäure***Chlormethyläther aus Alkoholen**

172.  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$

Aethylenchlorhydrin unter Eiskühlung mit  $\text{HCl}$ -Gas gesättigt, mit Trioxymethylen versetzt u. erneut mit  $\text{HCl}$  gesättigt  $\rightarrow$  2-Chloräthylchlormethyläther. A: 74%. (W. B. s. E. J. Salmi, R. Leimu u. H. Kallio, Suomen Kemistilehti 17B, 17 (1944) [deutsch].)

**Acetale****Methylenderivate**

173. Sorbit in warmer 40%ig. wss. Formaldehyd-Lsg. gelöst, auf 0° gekühlt, bei dieser Temp.  $\text{HCl}$ -Gas eingeleitet, allmählich auf 85° erwärmt u. 1½ Stdn. bei dieser Temp. belassen  $\rightarrow$  1.3-2,4-5,6-Trimethylensorbit. A: 91%. (M. L. Wolfrom, B. W. Lew u. R. M. Goepp, jr., Am. Soc. 68, 1443 (1946).)

**Isopropylidenderivate**

s. 2, 209

**Benzylidenderivate**

s. 2, 210

**$\alpha,\beta$ -Aethylenacetale und  $\beta$ -Alkoxyacetale  
aus  $\alpha,\beta$ -Aethylenaldehyden**

174.  $\text{CH}_2=\text{CHCHO} \begin{array}{l} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$

Acrolein u. abs. Alk. in Ggw. von  $\text{HCl}$  zuerst unter Eiskühlung 48 bis 60 Stdn. stehengelassen, hierauf  $\text{Cu}$ -Carbonat zugegeben u. mit Hilfe einer Fenske-Kolonne im Vakuum destilliert  $\rightarrow$  Acroleinacetal



(A: 24—30%) u.  $\beta$ -Aethoxypropionaldehyd-acetal (A: 21—26%). (F. P. Pingert, Org. Synth. 25, 1 (1945).)

### Carbonsäureester aus Carbonsäuren

COOH  $\rightarrow$  COOR

s. 2, 207/8; 3, 29

#### gleichzeitig Desacetylierung

175.



1,4 Mol 4-Chlor-acetantranilsäure in Methanol suspendiert, 4 Stdn. ohne Kühlung HCl eingeleitet, über Nacht unter Rückfluß gekocht u. dies 2mal wiederholt  $\rightarrow$  4-Chlor-anthranilsäure-methylester. A: 94%. (R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1285 (1946).)

### Methoxylactone aus Ketocarbonsäuren

$\leftarrow$

s. 2, 215

### Chromone

$\bigcirc$

s. 1, 546

### Benzopyryliumsalze

s. 1, 603

### Bromwasserstoffsäure

HBr

### Aether aus Alkoholen

ROH  $\rightarrow$  ROR

### Furanringschluß

s. 2, 496

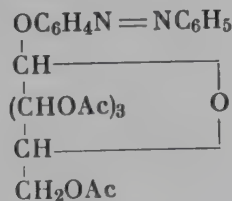
### Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

### p-Phenylazophenyl-polyacetylglykoside

$\leftarrow$

176.

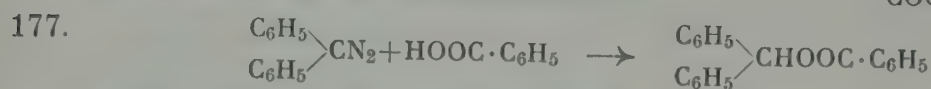


Polyacetylglycosyl-acetate mit  $\text{TiCl}_4$  in Chlf. 3 Stdn. auf dem Dampf-bad unter Rückfluß gekocht, mit W. gewaschen, durch Celit (Kieselgur) filtriert, den Chlf.-Rückstand in wasserfreiem Chinolin mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. p-Phenylazophenol 15 Min. verrührt u. nach 1 Stde. aufgearbeitet. B: p-Phenylazophenyl-tetraacetyl- $\beta$ -d-glucosid. A: 30%. (W. B. s. C. D. Hurd u. R. P. Zelinski, Am. Soc. 69, 243 (1947).)

### Carbonsäureester aus Carbonsäuren über Carbonsäurechloride

COOH  $\rightarrow$  COOR

s. 3, 460

**Stickstoff †****OC † N***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Austausch von Nitrogruppen gegen Methoxyl**  
s. 3, 600 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{OR}$ **Reaktionen mit Diazoverbindungen**  
**Äther aus Oxyverbindungen** $\text{ROH} \rightarrow \text{ROR}$ **Methylierung alkaliempfindlicher Verbindungen**  
s. 2, 213**Äthylierung**  
s. 1, 185**Carbonsäureester aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{COOR}$ 

Frisch dargestelltes Diphenyldiazomethan (Darst. s. 255) zu Benzoesäure in Ae. gegeben u. nach 30 Min. aufgearbeitet  $\rightarrow$  Benzohydrylbenzoat. A: 100%. (L. I. Smith u. K. L. Howard, Org. Synth. 24, 53 (1944).)

s. a. 1, 186/7; 2, 214

**Orthoester aus Iminoester-hydrochloriden** $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array} \rightarrow \text{C(OR)}_3$ 

178. Eine Mischung von Valeriansäure-imino-methylester-hydrochlorid u. wasserfreiem Methanol bei Zimmertemp. unter Feuchtigkeitsaustschluß bis zur Lsg. kräftig gerührt, wasserfreien Ae. zugegeben u. unter Rühren u. Rückfluß 18 Stdn. gelinde gekocht  $\rightarrow$  Valeriansäure-orthomethylester. A: 79%. (W. B. S. M. McElvain, R. E. Kent u. C. L. Stevens, Am. Soc. 68, 1922, 1917 (1946).)

**Methoxylactone aus Ketocarbonsäuren**

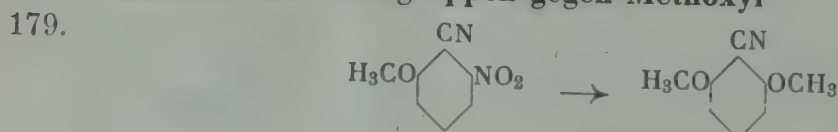
s. 2, 215

 $\leftarrow$  **$\alpha$ -Acetoxypyketone aus  $\alpha$ -Diazoketonen**

s. 2, 211

 $\text{COCHN}_2 \rightarrow \text{COCH}_2\text{OAc}$ **Bromacetoxypyketone**

s. 2, 212

*Alkalilaugen, wss. u. alkoh.***Austausch von Nitrogruppen gegen Methoxyl** $\text{NO}_2 \rightarrow \text{OR}$ 

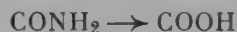
125 g 2-Nitro-6-methoxybenzonitril (Darst. s. 600) mit KOH in Methanol 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  75—86 g 2,6-Dimethoxybenzonitril. (A. Russell u. W. G. Tebbens, Org. Synth. 22, 35 (1942).)

### Carbonsäuren aus Diazoketonen über Carbonsäureamide

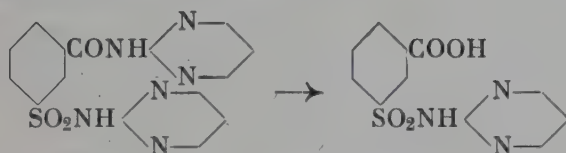


s. 2, 216

### Partielle Verseifung von Säureamiden Sulfonamidocarbonsäuren



180.



2-[m-(2-Pyrimidylcarbamyloxy)-phenylsulfonamido]-pyrimidin (A: 56%) mit 10%ig. NaOH 1 Stde. gekocht  $\rightarrow$  2-(m-Carboxyphenylsulfonamido)-pyrimidin. A: ca. 100%. (J. P. English u. a., Am. Soc. 68, 1039 (1946).)

### Carbonsäuren aus Nitrilen



s. 1, 188/9; 2, 217, 726/7; 3, 75, 748

#### schwerverseifbare Nitrile

181.

Rohes 6-Methoxy-8-cyanchinolin u. KOH in Glycerin 9 Stdn. bei 150—170° gerührt  $\rightarrow$  6-Methoxy-8-chinolincarbonsäure. A: 78%. — Beim Arbeiten nach der Methode von Bouveault mit  $\text{NaNO}_2$  (s. Synth. Meth. 2, 221) war die Isolierung der Säure aus dem Reaktionsgemisch schwierig. (K. N. Campbell u. a., Am. Soc. 68, 1844 (1946).)

### Oxazolidin-dione

s. 1, 316

O

### Hydantoinringöffnung

s. 1, 568

C

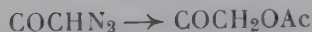
### Thiazolidinringöffnung

s. 3, 662

### Kupferacetat



### $\alpha$ -Acetoxyketone aus $\alpha$ -Diazoketonen



182.

Eine Lsg. von 10 g 1-Diazo-1-desoxy-keto-l-fructosetetraacetat in Ggw. von Cu(II)-Acetat in Eisessig gelinde erhitzt, nach Abklingen der Gasentwicklung aufgeköcht, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, wobei abs. Alk. als Destillationszusatz zur Entfernung der letzten Reste verwendet wurde, u. mit Acetanhydrid u.  $\text{ZnCl}_2$  nachacetyliert  $\rightarrow$  7,35 g keto-l-Fructosepentaacetat. (M. L. Wolfrom u. A. Thompson, Am. Soc. 68, 791 (1946).)

*Silberoxyd**Ag<sub>2</sub>O***Carbonsäureester aus Diazoketonen** $\text{COCHN}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{COOR}$ 

s. 1, 190

*Natriumnitrit**NaNO<sub>2</sub>***Austausch von Aminogruppen gegen Hydroxyl  
Alkohole** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{OH}$ 

s. 2, 218

**Acetate**

s. 2, 220

**Phenole**

s. 2, 219

**Allgemeine Methode**

183.



Zu 3-Brom-4-aminotoluol in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unterhalb  $5^\circ$  u. innerhalb ca. 15 Min. eine wss. Lsg. von  $\text{NaNO}_2$  unter die Oberfläche getropft, 5 Min. weitergerührt, nacheinander mit W., Harnstoff u. Eis versetzt, portionsweise in eine auf  $130\text{--}135^\circ$  erhitzte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben  $\rightarrow$  2-Brom-p-kresol. A: 80—92%. Entsprechend: m-Bromphenol. A: 66%. (H. E. Ungnade u. E. F. Orwoll, Org. Synth. 23, 11 (1943).)

**Phenole und Phenolester**

s. 1, 191

**Einführung der Hydroxylgruppe  
in ar. Kerne**

s. 1, 192

**Austausch bei schwerdiazotierbaren  
Verbindungen**

184. Eine Lsg. von Nitrosylschwefelsäure aus  $\text{NaNO}_2$  u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $0^\circ$  unter Rühren innerhalb 15 Min. zu 2-Amino-3-carboxypyrazin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben, 15 Min. weitergerührt, die kalte Diazoniumsalz-Lsg. unter Rühren auf Eis getropft u. bis zum Aufhören der  $\text{N}_2$ -Entwicklung weitergerührt  $\rightarrow$  2-Oxy-3-carboxypyrazin. A: 85%. (W. B. s. A. E. Erickson u. P. E. Spoerri, Am. Soc. 68, 400 (1946).)

**Oxoverbindungen aus Semicarbazonen** $\text{C: NNHCONH}_2 \rightarrow \text{CO}$ 

185. Semicarbazone, außer solchen von Verbindungen mit reaktionsfähigen Doppelbindungen u. außer Thiosemicarbazonen, können mit praktisch quantitativen Ausbeuten in einfacher Weise mit  $\text{NaNO}_2$  in Eisessig gespalten werden. — B: Zu einer gelinde erwärmten Lsg. von



trans-Dehydroandrosteron-acetat-semicarbazon in Eisessig allmählich in kleinen Portionen  $\text{NaNO}_2$  gegeben, hierauf noch  $\frac{1}{2}$  Min. gekocht u. mit W. verdünnt  $\rightarrow$  trans-Dehydroandrosteron-acetat. (W. B. s. S. Goldschmidt u. W. L. C. Veer, R. 65, 796 (1946).)

### Diazoxyde und Chinone aus Aminophenolen

←

s. 2, 300

### Carbonsäuren aus Carbonsäureamiden

 $\text{CONH}_2 \rightarrow \text{COOH}$ 

s. 2, 725

### Carbonsäuren aus schwerverseifbaren Nitrilen

 $\text{CN} \rightarrow \text{COOH}$ 

s. 2, 221

### Urethane aus Hydraziden

 $\text{CONHNH}_2 \rightarrow \text{NHCOOR}$ 

s. 2, 336

### Ringerweiterung

←

s. 1, 539—41

*Magnesium**Mg*

### Ketone aus Nitrilen

 $\text{CN} \rightarrow \text{COR}$ 

s. 2, 699

### Ketone aus $\alpha$ -Halogenaminen

←

s. 2, 222

*Calciumcarbonat* $\text{CaCO}_3$ 

### Arylazophenole aus Aminen

←

s. 2, 343

*Bariumhydroxyd* $\text{Ba(OH)}_2$ 

### Imidazolringöffnung

C

s. 3, 610

### $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Hydantoinen

s. 2, 223

*Zink**Zn*

### Acetate aus Salpetersäureestern bei Kohlehydraten

 $\text{ONO}_2 \rightarrow \text{OAc}$ 

186. Eine Lsg. des Salpetersäureesters in Acetanhydrid bei  $30\text{--}35^\circ$  unter mechanischem Rühren u. Durchleiten eines trockenen  $\text{HCl}$ -Stromes in kleinen Portionen mit  $\text{Zn}$ -Staub versetzt, nach ca. 1 Stde., wenn die Diphenylamin-Reaktion (s. Original) negativ ist, den  $\text{HCl}$ -Strom abgestellt u. noch 15 Min. weitergerührt. — B: Methyl- $\alpha$ -d-glucopyrano-

sid-tetranitrat  $\rightarrow$  Methyl- $\alpha$ -d-glucopyranosid-tetraacetat. A: 62%. (W. B. s. D. O. Hoffman, R. S. Bower u. M. L. Wolfrom, Am. Soc. 69, 249 (1947).)

### $\alpha$ -Oxyketone aus $\alpha$ -Isonitrosoketonen ←

s. 2, 145

### Ketone aus Nitroverbindungen ←

s. 2, 224

### Methylalkohol

$\text{CH}_3\text{OH}$

### Aether aus Oxyverbindungen

$\text{OH} \rightarrow \text{OR}$

187. Gewisse Oxyverbindungen, die Chelatringe bilden, reagieren mit äther. Diazomethan nur in Ggw. von Methanol. — B: Resacetophenon-4-methyläther in Methanol mit äther. Diazomethan-Lsg. 4 Tage bei 0° stehengelassen  $\rightarrow$  Resacetophenon-dimethyläther. (W. B. s. A. Schönberg u. Ahmed Mustafa, Soc. 1946, 746.)

### Formaldehyd

$\text{CH}_2\text{O}$

### Spaltung von Semicarbazonen

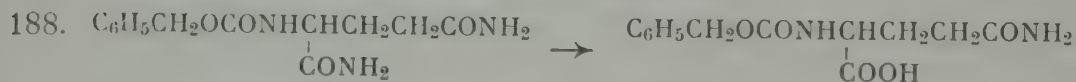
$\text{C:N} \cdot \text{NHCONH}_2 \rightarrow \text{CO}$

s. 2, 225

### Papain

### Enzymatische partielle Spaltung von Carbonsäureamiden zu Carbonsäuren

$\text{CONH}_2 \rightarrow \text{COOH}$

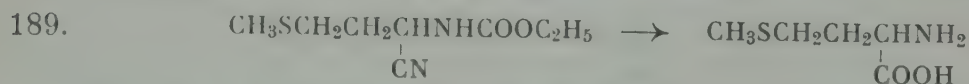


Carbobenzoxyl-glutaminsäurediamid mit Papain u. Cystein-hydrochlorid in citrat-gepufferter Lsg. (pH 5,0) 4 Tage bei 40° stehengelassen  $\rightarrow$  Carbobenzoxyl-glutamin. A: 47%. — Mit Cystein aktiviertes Papain verseift nur die  $\alpha$ -ständige Amidgruppe. (J. S. Fruton, J. biol. Chem. 165, 333 (1946).)

### Ameisensäure/Salzsäure

$\text{HCOOH/HCl}$

### $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus $\alpha$ -Cyanurethanen ←



$\alpha$ -Cyan- $\gamma$ -(methylthio)-propylurethan mit einer Mischung aus  $\text{HCOOH-HCl}$ -W. 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  d,l-Methionin. A: 85%. (P. E. Gagnon u. a., Can. J. Research, 25B, 28 (1947).)

### Essigsäure

$\text{CH}_3\text{COOH}$

### Phenole aus Diazoniumsulfaten

$\text{ArN}^+ \equiv \text{N} \cdot \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{ArOH}$

s. 1, 194

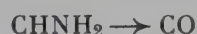
*Oxalsäure***Spaltung von Semicarbazonen**

s. 1, 195

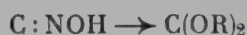
*Phtalsäure*

s. 1, 196

←

*Hexamethylentetramin***Oxoverbindungen aus Aminen**

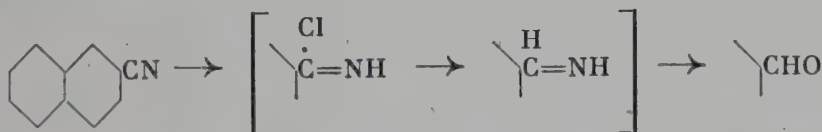
s. 2, 228

*Alkylnitrit***Acetale aus Oximen**

s. 2, 227

*Zinn(II)-chlorid***Aldehyde aus Nitrilen**

190.



Wasserfreies  $SnCl_2$  in trockenem Ae. innerhalb  $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. unter langsamem Rühren mit HCl gesättigt, schnell eine Lsg. von  $\beta$ -Naphtonitril in trockenem Ae. zugegeben, wieder HCl bis zur Sättigung eingeleitet, 1 Stde. schnell gerührt, über Nacht stehengelassen, die Ae.-Lsg. dekantiert, mit Ae. gewaschen u. den Rückstand 8—10 Stdn. bei  $110$ — $120^\circ$  Oelbadtemp. mit Wasserdampf destilliert  $\rightarrow$   $\beta$ -Naphthaldehyd. A: 73—80%. (J. W. Williams, Org. Synth. 23, 63 (1943). Methode s. Stephen, Soc. 127, 1874 (1925).)

s. a. 2, 226

**Dodecanon-Gemisch aus Mononitrododecan-Gemisch**

s. 1, 193

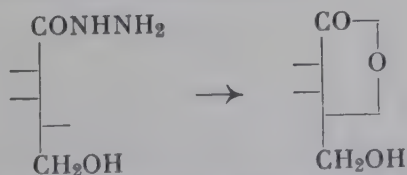
←

*Stickstoffoxyde***Lactone aus Oxycarbonsäurehydraziden**

←

←

191.



In eine Lsg. von d-Lyxonsäurehydrazid in HCl bei  $15$ — $20^\circ$  nitrose Gase, die durch Einwirken von konz.  $H_2SO_4$  auf festes Na-Nitrit her-

gestellt wurden, eingeleitet, bis die heftige Gasentwicklung aufgehört hat  $\rightarrow$  d-Lyxono- $\gamma$ -lacton. A: 80,7%. (W. B. s. A. Thompson u. M. L. Wolfrom, Am. Soc. 68, 1509 (1946).)

s. 1, 193

*Phosphorsäure*

$H_3PO_4$

**Carbonsäuren aus Nitrilen  
und Carbonsäureamiden**

$\begin{matrix} \text{CN} \\ \text{CONH}_2 \end{matrix} \rightarrow \text{COOH}$

192. Aus schwerverseifbaren Nitrilen u. Carbonsäureamiden können mit 100%ig.  $H_3PO_4$  Carbonsäuren in Ausbeuten von 70—90% erhalten werden. — B: 2,6-Dimethylbenzoesäureamid mit 100%ig.  $H_3PO_4$   $\frac{1}{2}$  Stde. auf 145—150° erhitzt  $\rightarrow$  2,6-Dimethylbenzoesäure. A: ca. 70%. (W. B. s. G. Berger u. S. C. J. Olivier, R. 46, 600 (1927). S. a. H. Moureu, P. Chovin u. G. Rivoal, C. r. 223, 951 (1946).)

*Ozon*

$O_3$

**Dodecanon-Gemisch aus  
Mononitrododecan-Gemisch**

$\leftarrow$

s. 1, 193

*Wasserstoffsuperoxyd*

$H_2O_2$

**Oxoverbindungen aus subst. Hydroxylaminen**

$\leftarrow$

s. 2, 265

**Dodecanon-Gemisch aus  
Mononitrododecan-Gemisch**

$\leftarrow$

s. 1, 193

*Sulfit*

$SO_3^{--}$

**Phenole aus Aminen  
Bucherer-Reaktion**

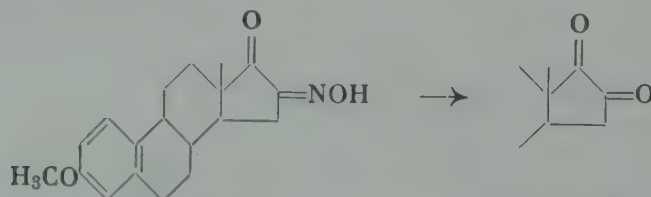
$NH_2 \rightarrow OH$

s. 2, 229

**$\alpha$ -Diketone aus  $\alpha$ -Isonitrosoketonen**

$\leftarrow$

193.



16-Oximino-östron-3-methyläther u. wasserfreies  $Na_2SO_3$  mit Essigsäure bedeckt, 15 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, bis die Gasentwicklung praktisch aufhörte, W. zugegeben, weitere 45 Min. erhitzt, abgekühlt, unter weiterer Zugabe von 3%ig. Na-Bisulfit mit Ae. behandelt, die Bisulfit-schicht schließlich mit konz. HCl angesäuert u. unter



häufigem Umschwenken 25—30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt → 16-Ketoöstron-3-methyläther. Roh-A: 56—57%. (M. N. Huffman, J. biol. Chem. 167, 273 (1947).)

### Schwefelsäure



### Austausch von Aminogruppen gegen Hydroxyl



s. 2, 233

### $\alpha$ -Oxyketone aus $\alpha$ -Diazoketonen



s. 2, 230

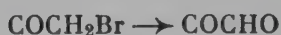
### Austausch von Nitroso- gegen Acetylgruppen



s. 1, 292

### Spaltung von Nitronen

### $\alpha$ -Ketoaldehyde aus $\alpha$ -Halogenketonen



s. 1, 199

### $\alpha$ -Diketone aus $\alpha$ -Isonitrosoketonen



194.



Isonitrosopropiophenon mit 10%ig.  $H_2SO_4$  6 Stdn. mit Wasserdampf destilliert → Acetylbenzoyl. A: 66—70%. (W. W. Hartman u. L. J. Roll, Org. Synth. 23, 1 (1943).)

### Oxoverbindungen aus Hydrazonen



s. 2, 234

### Ketone aus Semicarbazonen



s. 2, 231

### Ketone aus Nitrilen



### Hoesch-Synthese

s. 2, 606/7

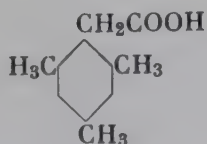
### Carbonsäuren aus Nitrilen



195.

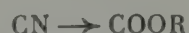
o-Carboxyphenylacetonitril (Darst. s. 558) mit 50%ig.  $H_2SO_4$  10—12 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt → Homophtalsäure. A: 71—75%. (C. C. Price, Org. Synth. 22, 61 (1942).)

196.



Mesitylacetonitril (Darst. s. CC † Hal. 683) in  $H_2SO_4$  unter Rühren u. Rückfluß 6 Stdn. gekocht → Mesitylessigsäure. A: 87%. (R. C. Fuson u. N. Rabjohn, Org. Synth. 25, 65 (1945).)

s. a. 2, 232

**Carbonsäureester aus Nitrilen**

- 196a. Eine Mischung von Tetradecylecyanid mit gleichen Teilen 95%ig. Alk. u. konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Rühren u. Rückfluß 4 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  Pentadecansäureäthylester. A: 87%. (W. B. s. L. P. Kyrides u. a., J. org. Chem. 12, 584 (1947).)

**Carbonsäuren aus Diazooxyden unter Ringverengung**

s. 2, 235

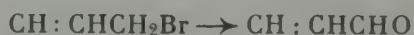
←

**Salzsäure**

HCl

**Spaltung von Nitronen**

$\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Aldehyde  
s. 1, 197



$\alpha$ -Ketoaldehyde  
s. 1, 198

**Carbonsäuren aus Nitrilen**

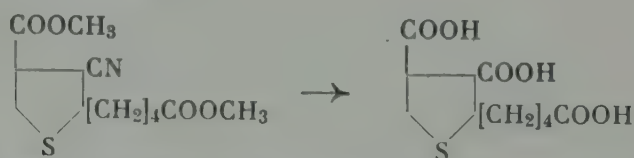
197. Benzoylcyanid (Darst. s. 689) in konz. HCl (D. 1,18) unter Schütteln gelöst u. 5 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  Benzoylameisensäure. A: 73—77%. (T. S. Oakwood u. C. A. Weisgerber, Org. Synth. 24, 16 (1944).)

198.  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$

Allylcyanid (Darst. s. 687) in konz. HCl (D. 1,19) unter häufigem Schütteln 7—8 Min. mit kleiner Flamme erwärmt, bis die Reaktion beginnt, u. nach 15 Min. Kochen unter Rückfluß aufgearbeitet  $\rightarrow$  Vinyllessigsäure. Roh-A: 52—62%. (E. Rietz, Org. Synth. 24, 96 (1944).)

**gleichzeitig Carbonsäuren aus Carbonsäureestern**

199.



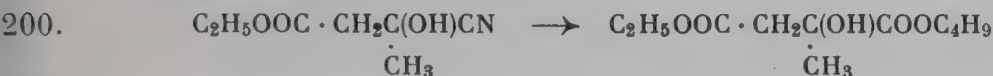
Eine Lsg. von 2-( $\delta$ -Carbomethoxybutyl)-3-cyan-4-carbomethoxydihydrothiophen in Essigsäure-konz. HCl 16 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carboxybutyl)-dihydrothiophen-3,4-dicarbonsäure. A: ca. 100%. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 167 (1947). W. B. s. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

**Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyancarbonsäureamiden**

s. 3, 631

**$\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyanurethanen**

s. 3, 189

**Carbonsäureester aus Nitrilen**CN  $\rightarrow$  COOR

In eine Mischung von  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -cyanbuttersäureäthylester u. Butylalkohol bei 0—7° trockene HCl eingeleitet, hierauf 2 Stdn. stehen gelassen, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  neutralisiert u. 2 Stdn. auf 60° erwärmt  $\rightarrow$   $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -oxybernsteinsäure-äthylbutylester. A: 78%. (W. B. s. J. Colonge, L. Watteau u. L. Cumet, Bl. 1947, 245.)

**Bromwasserstoffsäure**

HBr

**Carbonsäuren aus Nitrilen  
bei gleichzeitiger Aetherspaltung**

s. 2, 236

**Ueber Zwischenprodukte**

ü. Z.

**Austausch von Nitrogruppen gegen Hydroxyl**  $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{OH}$ 

201. Eine Lsg. von  $\text{SnCl}_2$  in konz. HCl auf 5° gekühlt, das Eisbad entfernt, m-Nitrobenzaldehyd zugegeben, wenn die Temp. in ca. 5 Min. 25—30° erreicht hat, wieder mit Eis gekühlt u. kräftig gerührt, dann 2½ Stdn. unter Kühlung mit einer Eis-Salz-Mischung langsam gerührt, filtriert, in konz. HCl suspendiert, bei 4—5° innerhalb 80 Min. unter Rühren eine wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. unter der Oberfläche eingetropft, 1 Stde. unter Kühlung mit Eis-Salz-Mischung weitergerührt, filtriert u. vorsichtig innerhalb 40 Min. in kleinen Portionen zu kochendem W. gegeben  $\rightarrow$  m-Oxybenzaldehyd. Roh-A: 59—64%. (R. B. Woodward, Org. Synth. 25, 55 (1945).)

**Ketone aus Ketoximen**C : NOH  $\rightarrow$  CO

s. 1, 200

**Dodecanon-Gemisch  
aus Mononitrododecan-Gemisch**

s. 1, 193

 $\leftarrow$ **Halogen  $\nleftrightarrow$** OC  $\nleftrightarrow$  Hal**Ohne Hilfsstoffe**

o. H.

**Austausch von Chlor gegen Hydroxyl**Cl  $\rightarrow$  OH

s. 2, 237

**Aether**

ROR

s. 1, 201

**o-Aldehydcarbonsäuren aus  
2-Bromphtaliden**

←

s. 3, 154

**Acylierung**OH  $\rightarrow$  OAc

s. 1, 202

**Carbonsäureester aus Carbonsäurechloriden**COCl  $\rightarrow$  COOR

s. 2, 277

**Carbonsäureester aus Carbonsäuren  
über Carbonsäurechloride**

s. 1, 203/4

 **$\beta$ -Dialkylamino-äthylester von Gallensäuren**

s. 2, 238

**Wasserlösliche Derivate von  
Alkoholen und Aminen**

s. 2, 442

**Alkylchlorformate**

s. 3, 368

**Furanringschluß**

○

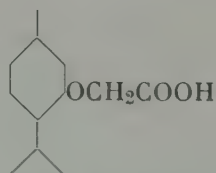
s. 2, 239

**Natrium**

Na

**Aether**ROH  $\rightarrow$  ROR

202.



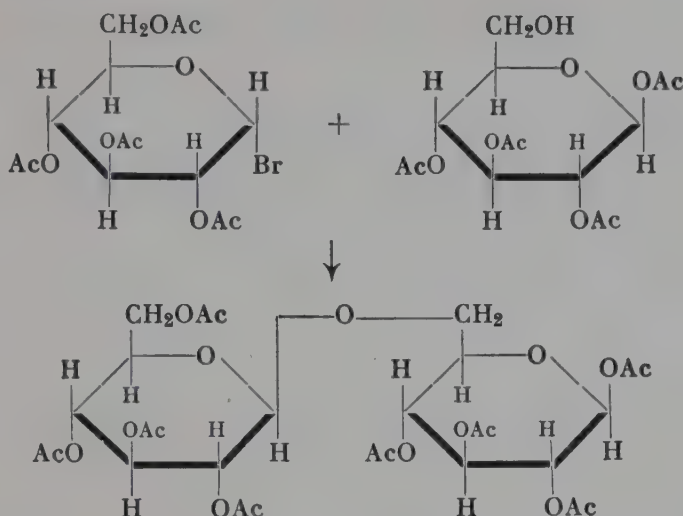
1-Menthol in trockenem Toluol mit Na versetzt, im Oelbad zu gelindem Sieden unter Rückfluß erhitzt, sobald das Na schmilzt, mit Rühren begonnen, nach 15 Stdn. abgekühlt, überschüssiges Na entfernt, bei 85 bis 90° unter Rühren eine Lsg. von Monochloressigsäure in warmem, trockenem Toluol so zugegeben, daß das Sieden nicht zu heftig wird, u. unter Rühren u. Rückfluß 48 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  1-Menthoxycyessigsäure (Ausg. f. 472). A: 78—84%. (M. T. Leffler u. A. E. Calkins. Org. Synth. 23, 52 (1943).)

s. a. 2, 240, 266



## Biosen aus Monosen

203.



In geschmolzene 1,2,3,4-Tetraacetyl-β-D-glucose bei 110—140° unter N<sub>2</sub> kleine Na-Stückchen eingetragen, 2,3,4,6-Tetraacetyl-α-glucosyl-1-bromid zugefügt u. nach weiterem 1-stdg. Erhitzen auf 110—120° aufgearbeitet → β-Gentiobiose-octa-acetat. A: 80%. Für den Erfolg der Reaktion ist die Reinheit der Reagenzien wesentlich. (W. B. s. V. E. Gilbert, F. Smith u. M. Stacey, Soc. 1946, 622.)

Natrium/Kalium

Na/K

Furanring-Oeffnung

C

s. 2, 770

Natronlauge

NaOH

Austausch von Chlor gegen Hydroxyl

Cl → OH

s. 1, 205

α-Oxycarbonsäuren aus  
α-Dihalogenketonen

COCHCl<sub>2</sub> → CH(OH)COOH

204.



Dichloracetophenon (Darst. s. 430) unterhalb 65° u. innerhalb ca. 2 Stdn. unter kräftigem Rühren zu wss. NaOH getropft u. 1 Stde. bei 65° weitergerührt → Mandelsäure. A: 85—90%. (J. G. Aston, J. D. Newkirk, D. M. Jenkins u. J. Dorsky, Org. Synth. 23, 48 (1943).)

Acylierung mit ungesättigten  
Carbonsäurechloriden

OH → OAc

s. 2, 247

Phenolcarbonate

s. 2, 345

←

**Oxazonring**

s. 1, 313

○

**Kalilauge****KOH** **$\alpha$ -Oxycarbonsäuren aus  $\alpha$ -Halogencarbonsäuren**Cl  $\rightarrow$  OH

s. 1, 451

**Perester**COO<sub>2</sub>R

205.



60%ig. tert.-Butylhydroperoyd bei 10—20° unter Rühren gleichzeitig mit Benzoylchlorid u. 30%ig. KOH innerhalb 1 Stde. versetzt u. über Nacht weitergerührt  $\rightarrow$  tert.-Butylperbenzoat. Roh-A: 99%. (W. B. s. N. A. Milas u. D. M. Surgenor, Am. Soc. 68, 642 (1946).)

**Alkali in Wasser u. Alkohol**

←

**Aether über Alkaliverbindungen**

ROR

**Methyläther**

s. 1, 207, 209

**Partieller Austausch von  
Brom gegen Methoxyl**

s. 2, 241

**Aethyläther**

s. 1, 206; 2, 242, 278

**Phenyläther**

s. 2, 243/4

**Benzyläther**

s. 1, 208; 2, 245

**Thymyläther**

s. 2, 246

**Carbonsäuren aus Halogeniden,  
gleichzeitig Dehydratisierung**

s. 3, 723

←

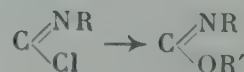
 **$\beta$ -Dialkylamino-äthylester von  
Gallensäuren**

s. 2, 238

←

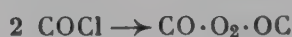
**Iminoester aus Iminochloriden**

s. 2, 823

**Pyranring-Synthese**

s. 3, 676

○

*Natriumperoxyd***Acylperoxyde aus Carbonsäurechloriden**

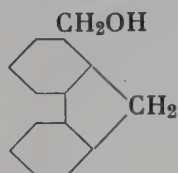
206.



Eine Lsg. von p-Nitrobenzoylchlorid in trockenem Toluol unter kräftigem Rühren innerhalb ca. 30 Min. in eine auf 0—5° abgekühlte wss.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Lsg. getropft u. 1½ Stdn. weitergerührt → p-Nitrobenzoylperoxyd. A: 86—88%. (W. B. s. C. C. Price u. E. Krebs, Org. Synth. 23, 65 (1943). S. a. M. S. Kharasch u. R. L. Dannley, J. org. Chem. 10, 406 (1945).)

*Natriumcarbonat***Austausch von Brom gegen Hydroxyl**

207.



Fluoren-1-methylbromid mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Aceton-W. → Fluoren-1-methanol. A: ca. 100%. (L. A. Pink u. G. E. Hilbert, Am. Soc. 68, 751 (1946).)

*Kaliumcarbonat***Aether**

208. o-Nitrophenol, n-Butylbromid u. wasserfreies K-Carbonat in trockenem Aceton auf dem Dampfbad 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht → o-n-Butoxynitrobenzol. A: 75—80%. — Bei Ansätzen von 2 Mol stieg die Ausbeute auf 85—90%. Andere Nitrophenyläther können ebenso dargestellt werden, wobei das Hexylderivat zur Reaktion 72 Stdn. benötigt. Die Methode, die die Darst. der Phenolsalze vermeidet, ist allgemein anwendbar. (C. F. H. Allen u. J. W. Gates, jr., Org. Synth. 25, 949 (1945).)

s. a. 2, 248

**Aether aus Carbonsäureestern**

s. 1, 210

**Carbonsäureester aus Carbonsäuren**

s. 2, 277

*Natriumacetat***Austausch von Chlor gegen Acetyl**

s. 3, 227, 750

**Cumarinring-Synthese**

s. 2, 607

○

*Kaliumacetat* $K(CH_3COO)$ **Austausch von Brom gegen Acetyl** $Br \rightarrow OAc$ 

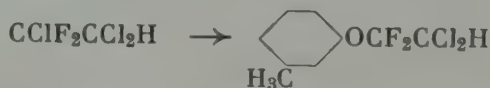
s. 1, 211; 3, 227

*Kalium jodid* $KJ$ **Phenyläther aus Chloriden** $Cl \rightarrow OR$ 

209. Phenol u. K-Carbonat in trockenem Aceton unter Rühren u. Rückfluß 15 Min. gekocht, mit einer über Nacht gestandenen Mischung von Chloraceton, KJ u. Aceton langsam versetzt, noch wiederholt K-Carbonat, Aceton u. tropfenweise Chloraceton zugefügt u. 15 Stdn. gerührt, bis die K-Carbonat-Körner verschwunden sind  $\rightarrow$  Phenoxyaceton. — Durch Verwendung von KJ als Katalysator konnte die Ausbeute von 16—23% auf über 90% erhöht werden. (W. B. s. C. D. Hurd u. P. Perletz, Am. Soc. 68, 38 (1946). S. a. C. Djerassi u. C. R. Scholz, Am. Soc. 69, 1688 (1947).)

*Natriumsalz* $Na^+$ 

210.



1,2,2-Trichlor-1,1-difluoräthan tropfenweise zu Na-Phenolaten in Aceton bei 15—20° gegeben u. hierauf mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Aryloxy-2,2-dichlor-1,1-difluoräthangat. A: 56—79%. — B: 1-(m-Methylphenoxy)-2,2-dichlor-1,1-difluoräthan. Beim Arbeiten in wasserfreiem Medium kann die Abspaltung von Halogenwasserstoff verringert werden. (W. B. s. E. T. McBee u. R. O. Bolt, Ind. Eng. Chem. 39, 412 (1947).)

*Dimethylanilin***Acylierung von tert. Alkoholen** $OH \rightarrow OAc$ 

211. Tert.-Butylalkohol u. Dimethylanilin in trockenem Ae. zum Sieden erhitzt, ohne weiteres Erhitzen Acetylchlorid unter Rühren so zugegeben, daß mäßiges Sieden aufrechterhalten wird, bei zu heftiger Reaktion gekühlt u. schließlich noch 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  tert.-Butylacetat. A: 63—68%. (W. B. s. C. R. Hauser, B. E. Hudson, B. Abramovitch u. J. C. Shivers, Org. Synth. 24, 19 (1944).)

*Pyridin* $C_5H_5N$ **Trityläther** $ROR$ 

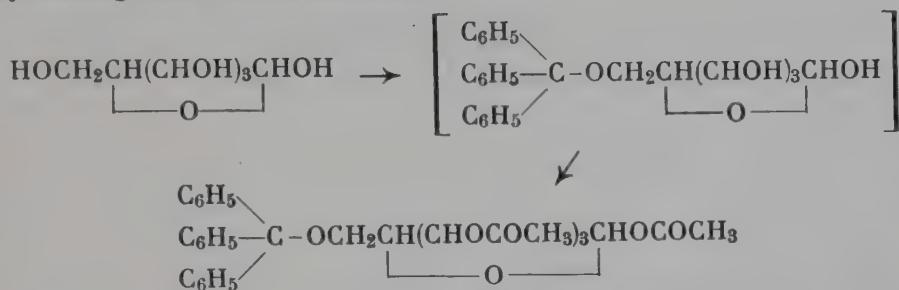
s. 1, 212/3



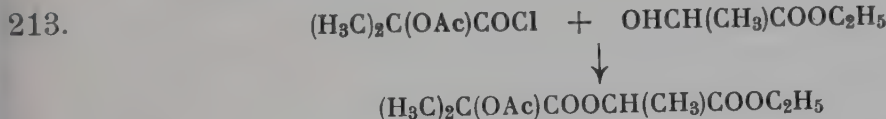
**Tritylierung und Acetylierung**

OH → OAc

212.



Eine Mischung von wasserfreier Glucose, Tritylchlorid u. wasserfreiem Pyridin auf dem Dampfbad bis zur Lsg. erhitzt, ohne abzukühlen Acetanhydrid auf einmal zugegeben u. 12 Stdn. stehengelassen → 6-Trityl-1,2,3,4-tetraacetyl-β-d-glucose (Ausg. f. 10). A: 43%. (D. Reynolds u. W. L. Evans, Org. Synth. 22, 56 (1942).) s. a. 2, 249/50

**Acetoxyisobutyrate**

Zu einer Lsg. von Milchsäureäthylester u. wasserfreiem Pyridin in Bzl. unter Rühren u. Kühlen zwischen 18 u. 23° langsam Acetoxyisobutyrylchlorid gegeben u. über Nacht stehengelassen → Milchsäureäthylester-acetoxyisobutyrat. A: 92%. — In Abwesenheit von Pyridin sind die Ausbeuten viel niedriger. (W. B. s. E. M. Filachione, J. H. Lengel u. C. H. Fisher, Am. Soc. 68, 330 (1946).)

**Benzoylierung**

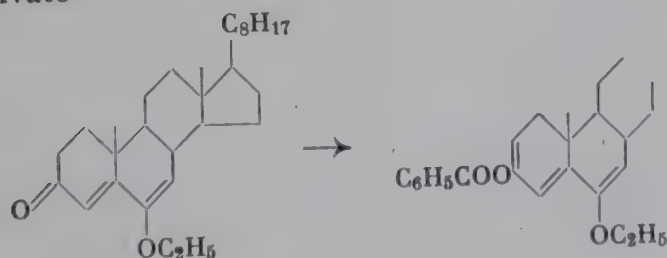
s. 1, 214; 2, 251/2

**Milde Benzoylierung**

214. 3,4-Aceton-β-methylarabinosid in Pyridin bei —5° innerhalb 45 Min. unter Rühren tropfenweise mit Benzoylchlorid in Pyridin versetzt u., nach weiterem 5-min. Stehen bei —5°, aufgearbeitet → 2-Benzoyl-3,4-aceton-β-methylarabinosid. A: quantitativ. (J. Honeyman, Soc. 1946, 990.)

**Enolderivate**

215.



1 g 3,6-Diketo- $\Delta^4$ -cholesten-6-enol-äthyläther mit Pyridin u. Benzoylchlorid 20 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  0,8 g 3-Benzoyloxy-6-äthoxy- $\Delta^{2,4,6}$ -cholestatrien. (W. B. s. W. C. J. Rose, Soc. 1946, 737.)

### Monoacylglykole

s. 1, 216

### Carbäthoxylierung

s. 2, 253

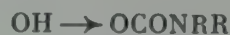


### Carbonsäureanhydride

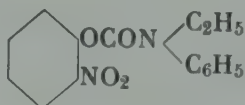
s. 2, 254; s. a. C. F. H. Allen u. a. Org. Synth. 26, 1 (1946).



### Urethane aus Phenolen



216.



o-Nitrophenol u. Aethylphenylcarbamylochlord in Pyridin über Nacht stehengelassen u. hierauf 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  o-Nitrophenyl-äthylphenyl-carbamat. A: 84%. (W. B. s. N. N. Crounse u. L. C. Raiford, J. org. Chem. 10, 419 (1945).)

### Chinolin

←

### Fettsäureester

s. 1, 215



### Kupfer

Cu

### Aether

s. 2, 255

### Silberoxyd



### Methylierung

s. 2, 256/7



### Methylierung von leichtoxydierbaren Kohlehydraten

s. 2, 258

### Glykoside

s. 1, 217

### Carbonsäureester

s. 2, 259

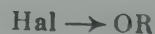


### Silbersalze



### Aether aus Alkylhalogeniden

s. 2, 260

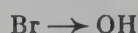


**Phosphorsäureester**

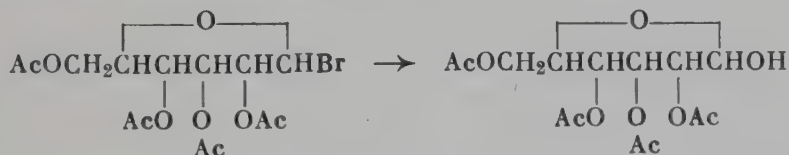
217.  $\alpha$ -Bromheptaacetylmaltose u. Tri-Ag-Phosphat in trockenem Bzl. unter Wasserausschluß u. mechanischem Rühren 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Tri-(heptaacetyl-maltose-1)-phosphat. Roh-A: 91%. (W. B. s. W. R. Meagher u. W. Z. Hassid, Am. Soc. 68, 2135 (1946).)

**Sulfonsäureester**

s. 2, 262

**Silbercarbonat****Austausch von Brom gegen Hydroxyl**

218.



Eine Lsg. von Acetobromglucose (Darst. s. 462) in trockenem Aceton bei 0° mit etwas W. u. hierauf innerhalb 15 Min. unter Schütteln in kleinen Portionen mit Ag-Carbonat versetzt, das Schütteln 30 Min. fortgesetzt, auf 50—60° erwärmt u. filtriert  $\rightarrow$   $\beta$ -d-Glucose-2,3,4,6-tetraacetat. A: 75—80%. (C. M. McCloskey u. G. H. Coleman, Org. Synth. 25, 53 (1945).)

**Methylglykoside**

s. 1, 218

**Steroidglykoside**

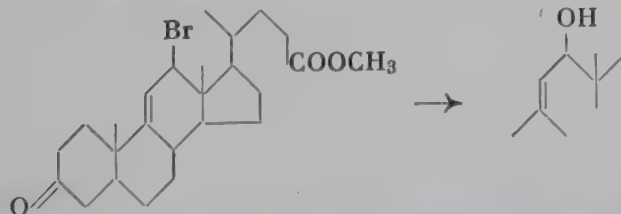
s. 1, 219

**Silberacetat****Austausch von Brom gegen Acetoxygruppen**

s. 1, 221; 2, 261

**Silbernitrat****Austausch von Brom gegen Hydroxyl**

219.



3-Keto-12-brom- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethylester mit  $\text{AgNO}_3$  in Aceton-W. 2 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  3-Keto-12-oxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethylester. A: 90,5%. (V. R. Mattox u. a., J. biol. Chem. 164, 589 (1946).)

Magnesium

Mg

Ketone aus  $\alpha$ -Halogenaminen

←

s. 2, 222

Acylierung von Alkoholen

OH  $\rightarrow$  OAc

s. 1, 222/3

Acylierung von Phenolen

s. 1, 224

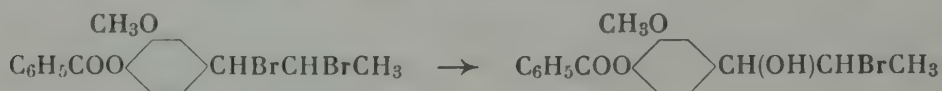
Calciumcarbonat

CaCO<sub>3</sub>

Partieller Austausch von Brom gegen Hydroxyl

Br  $\rightarrow$  OH

220.



Eine Lsg. von 4-( $\gamma,\beta$ -Dibrompropyl)-guajacol-benzoat in Alk.-Aceton-W. mit CaCO<sub>3</sub> 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4-( $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -brompropyl)-guajacol-benzoat. Roh-A: 83%. (B. Riegel u. H. Wittcoff, Am. Soc. 68, 1913 (1946).)

Zinksalze

Zn

Acylierung von Zuckersäuren

OH  $\rightarrow$  OAc

221. Vollacylierte Zuckersäuren können durch Einwirkung von Acylchlorid auf deren neutrale Zinksalze dargestellt werden. — B: Zn- $\alpha$ -d-Glucopentaoxypimelat mit Acetylchlorid ca. 1 Stde. auf 60° erwärmt  $\rightarrow$   $\alpha$ -d-Glucopentaacetoxypimelinsäure. A: 70%. — (W. B. s. M. Adelman u. I. G. Breckenridge, Can. J. Research 24B, 297 (1946).)

Hexamethylentetramin

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>

Aldehyde aus Halogeniden

·CH<sub>2</sub>Cl  $\rightarrow$  ·CHO

222. 2-(Chlormethyl)-thiophen mit Hexamethylentetramin in Chlf. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, filtriert, mit Ae. gewaschen u. Wasserdampfdestilliert  $\rightarrow$  2-Thiophenaldehyd. A: 51%. (F. W. Dunn, T. D. Waugh u. D. Dittmer, Am. Soc. 68, 2118 (1946). Methode s. Sommelet, C. r. 157, 852 (1913).)

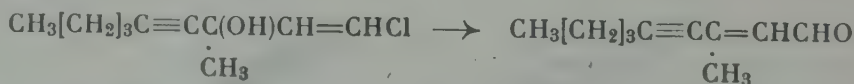
Schwefelsäure

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Aldehyde

·CHO

223.



Eine Mischung von 20 g 1-Chlor-3-methylnon-1-en-4-in-3-ol, verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Dioxan u. Trimethylcetylammmoniumbromid als Emulgator bei



45—50° 48 Stdn. unter  $N_2$  kräftig gerührt  $\rightarrow$  ca. 10 g 3-Methylnon-2-en-4-in-1-al. (W. B. ohne Emulgatorzusatz s. E. R. H. Jones u. B. C. L. Weedon, Soc. 1946, 937.)

**Ketone aus ungesättigten Halogeniden**  $\searrow CO$   
s. 1, 225

**Austausch von Halogen gegen Oxogruppen**  $\searrow CCl_2 \rightarrow \searrow CO$   
s. 1, 226, 410

**Carbonsäuren aus Tribromiden**  $CBr_3 \rightarrow COOH$   
s. 3, 155

*Mangandioxyd, Metalloxyde*  $MnO_2$

**Aether aus Halogeniden**  $Cl \rightarrow OR$

224. p-Nitrochlorbenzol mit NaOH,  $MnO_2$  u. 95%ig. Alk. 15 Stdn. unter Rühren erhitzt  $\rightarrow$  p-Nitrophenetol. A: 85—90%. Der Zusatz von  $MnO_2$ ,  $PbO_2$  oder  $Cu_2O$  begünstigt die Reaktion. (W. B. s. B. B. Dey, T. R. Govindachari u. H. Venkata Krishna Udupa, J. Sci. Ind. Research (Indien) 4, 369 (1945) 1B, 25 (1946).)  
s. a. 1, 209

*Salzsäure*  $HCl$

**Partieller Austausch von Chlor gegen Hydroxyl**  $Cl \rightarrow OH$

**Carbostyrole**

225.



2,4-Dichloroquinolin mit 6-n. HCl u. — um Verflüchtigung u. Kondensation im Kühler zu vermeiden — Dioxan, unter Rühren ca. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4-Chlorcarbostyrol. A: fast 100%. (W. B. s. R. J. Rowlett, jr., u. R. E. Lutz, Am. Soc. 68, 1288 (1946).)

**Ketone aus ungesättigten Halogeniden**  $\leftarrow$   
s. 2, 263

**Oxy- und Alkoxy pyrrole aus Brompyrrolcarbonsäuren**  $\leftarrow$   
s. 1, 227

**Acridone aus Chloracridinen**  $\leftarrow$   
s. 2, 792

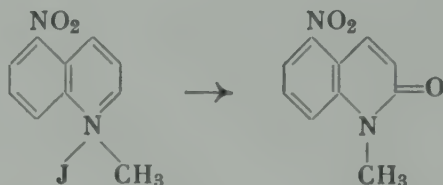
Kaliumferricyanid

 $K_3Fe(CN)_6$ 

Carbostyrile

←

226.



In eine Mischung von  $K_3[Fe(CN)_6]$  u. 10%ig. NaOH bei 60—65° unter Rühren tropfenweise eine wss. Lsg. von 5-Nitrochinolin-jodmethylat gegeben u. nach weiterem  $\frac{1}{2}$ stdg. Rühren aufgearbeitet  $\rightarrow$  1-Methyl-5-nitrocarbostyril. A: 94%. (A. J. Deinet u. R. E. Lutz, Am. Soc. 68, 1325 (1946).)

Phenanthrolone

s. 2, 264

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

Alkohole aus Halogeniden über Acetate

Hal  $\rightarrow$  OAc  $\rightarrow$  OH

227. p-Nitrobenzylchlorid u. geschmolzenes Na-Acetat in Eisessig 8—10 Stdn. bei 160—170° Oelbadtemp. unter Rückfluß erhitzt  $\rightarrow$  p-Nitrobenzylacetat (A: 78—82%) in heißem Methanol gelöst, 15%ig. NaOH-Lsg. zuerst langsam unter Schütteln zugegeben u. 5 Min. stehengelassen  $\rightarrow$  p-Nitrobenzylalkohol (A: 64—71%). — p-Jodbenzylbromid u. K-Acetat in 95%ig. Alk. 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, filtriert, zum Filtrat Kaliumhydroxyd gegeben u. 6. Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  p-Jodbenzylalkohol. A: 81—86%. (W. W. Hartmann u. E. J. Rahrs, Org. Synth. 24, 79, 81 (1944).)

Oxoverbindungen aus Halogeniden  
über subst. Hydroxylamine

s. 2, 265

 $CH_2Cl \rightarrow CHO$ 

Oxoverbindungen aus Halogeniden  
über Nitrone

 $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde

s. 1, 197

 $\alpha$ -Ketoaldehyde

s. 1, 198/9

**Schwefel †****OC † S**

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

**Aether**

ROR

228. Na-p-Nitrophenolat mit K-Aethylsulfat in W. 16 Stdn. im Autoklaven auf 125—130° erhitzt → p-Nitrophenetol. A: 71,5%. (A. C. Roy u. T. N. Ghosh, J. indian chem. Soc. 22, 283 (1945).)

Natrium

Na

**Methylierung**

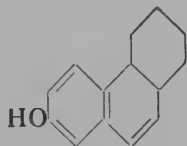
OH → OR

s. 2, 266

Alkalihydroxyd

**Austausch von Sulfogruppen gegen Hydroxyl**SO<sub>3</sub>H → OH

229.



Zu geschmolzenem KOH u. ein wenig W. bei 220—230° unter Rühren Na-1,2,3,4-Tetrahydrophenanthren-7-sulfonat gegeben, schnell auf 300 bis 305° erhitzt u. 5 Min. dabei belassen → 7-Oxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren. A: 85—93%. (J. M. Griffing u. R. C. Elderfield, J. org. Chem. 11, 123 (1946).)

s. a. 2, 268

**Methylierung von****Zuckern**

s. 1, 228

**Phenolen**

s. 1, 229, 231; 2, 267

**schwer methylierbaren Phenolen**

230. K-2,6-Dichlor-4-nitrophenolat mit Dimethylsulfat innerhalb 20 Min. im Oelbad auf 150—155° erhitzt, 30 Min. bei dieser Temp. gerührt, nach teilweisem Abkühlen mit NaOH versetzt u. zur Zerstörung des überschüssigen Dimethylsulfats 30 Min. bei 80—85° gerührt → 2,6-Dichlor-4-nitroanisol (Ausg. f. 17). A: 98%. (C. de Traz, Helv. 30, 232 (1947).)

**Aethylierung von Phenolen**

s. 1, 230

<b>Methylierung von Hydroperoxyden</b> s. 1, 232	$\text{OOH} \rightarrow \text{OOR}$
<b>Carbonsäuren aus Thioamiden</b> s. 3, 141	$\text{CSNR}_2 \rightarrow \text{COOH}$
<i>Natriumalkoholat</i>	$\text{NaOR}$
<b>Anhydrozucker</b> s. 2, 269	$\leftarrow$
<i>Natriumsalze</i>	$\text{Na}^+$
<b>Aether</b> s. 3, 228	$\text{ROR}$
<b>Carbonsäureester</b> s. 2, 270	$\text{COOR}$
<i>Kaliumcarbonat</i>	$\text{K}_2\text{CO}_3$
<b>Methylierung</b> s. 2, 271/2	$\text{ROH} \rightarrow \text{ROR}$
<b>i-Aether aus Tosylderivaten bei gleichzeitiger Umlagerung</b> s. 3, 596	$\leftarrow$
<i>Natriumacetat</i>	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$
<b>Epimerisierung gesättigter Sterine</b> s. 1, 233	$\leftarrow$
<i>Bariumhydroxyd</i>	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
<b>Anhydrozucker aus Sulfaten</b> s. 2, 273	$\leftarrow$
<i>Quecksilber(I)-chlorid u. Cadmiumcarbonat</i>	$\text{HgCl/CdCO}_3$
<b>Spaltung von Mercaptalen</b> s. 2, 274	$\text{C}(\text{SR})_2 \rightarrow \text{CO}$
<i>Chloressigsäure</i>	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$
<b>Austausch von Sulfhydryl gegen Hydroxyl</b> s. 2, 275	$\text{SH} \rightarrow \text{OH}$



Schwefelsäure

 $H_2SO_4$ 

Carbonsäuren aus Thioamiden

 $CSNR_2 \rightarrow COOH$ 

s. 2, 181

Bromwasserstoffsäure

HBr

Austausch von Alkylthiogruppen  
gegen Hydroxyl $SR \rightarrow OH$ 

s. 2, 276

Kohlenstoff  $\nabla$ OC  $\nabla$  C

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

 $\beta$ -Diäthylaminoäthylester von  
Thiazolcarbonsäuren $\leftarrow$ 

Umesterung

s. 2, 277

Schwefelsäureester

 $SO_2 \begin{matrix} \nearrow OR \\ \searrow OR' \end{matrix}$ 

231.

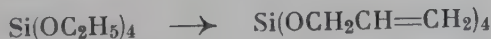


Neutrale Schwefelsäureester von mehrwertigen Alkoholen können durch Einwirkung von Chlorameisensäureestern auf saure Schwefelsäureester erhalten werden. B: Pentaerythrit-tetrasulfat mit Chlorameisensäuremethylester langsam auf 100° erhitzt u. weitere 15 Stdn. bei dieser Temp. belassen  $\rightarrow$  Pentaerythrit-tetramethylsulfat. A: 82%. (W. B. s. M. Y. Kraft, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 16, 677 (1946).)

 $\leftarrow$ 

Alkylorthosilicate

232.



Aethylorthosilicat u. Allylalkohol unter ständiger Entfernung des entstehenden Aethylalkohols durch Destillation, 20 Stdn. erhitzt  $\rightarrow$  Allylorthosilicat. A: 91%. — Falls die Alkoholyse nicht ohne Hilfsstoff fortschreitet, kann sie durch Zusatz von trockenem HCl oder  $SiCl_4$  gefördert werden. (W. B. s. D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 73 (1946).)

 $\leftarrow$ 

Alkylfluorsilicate

233.

Triäthylfluorsilicat mit n-Butanol erhitzt, wobei der entstandene Aethylalkohol abdestilliert wurde  $\rightarrow$  Tri-n-butyl-fluorsilicat. A: 59%. (W. B. s. D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 76 (1946).)

*Natronlauge**NaOH***Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Halogenketonen  
über Pyridiniumsalze****Abbau um 1 C-Atom**

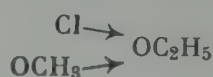
s. 2, 833

**Indol- und Pyrrolcarbonsäuren**

s. 1, 789

*Natriumalkoholat**NaOR***Austausch von Chlor und Methoxyl  
gegen Aethoxyl**

s. 2, 278

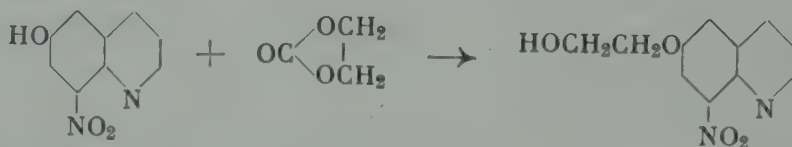
**Alkylorthosilikate**

s. 3, 235

←

*Kaliumcarbonat**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* **$\beta$ -Oxyäthyl-äther***ROR*

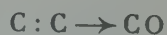
234.



6-Oxy-8-nitrochinolin, Aethylencarbonat u. wasserfreies  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2 Stdn. auf ca.  $95^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  6-( $\beta$ -Oxyäthoxy)-8-nitrochinolin. A: 86,4%. (L. H. Cretcher u.a., Am. Soc. 68, 781 (1946). W. B. s. 69, 1952 (1947).)

*Silberoxyd**Ag<sub>2</sub>O***Carbonsäuren aus Aethylenderivaten über Ozonide**

s. 1, 143

*Zink**Zn***Oxoverbindungen aus Aethylenderivaten über Ozonide**

s. 1, 141

*Aluminiumchlorid, Alkoholate***Alkylorthosilikate**

←

←

235. Gegenseitige Umesterung von Alkylsilicaten u. mit Carbonsäureestern können in Ggw. von Katalysatoren wie  $\text{AlCl}_3$ , Al-Aethylat, Sb-Aethylat u. a. bei Entfernung des flüchtigen Reaktionsprodukts praktisch quantitativ durchgeführt werden. (B. s. D. F. Peppard, W. G. Brown u. W. C. Johnson, Am. Soc. 68, 77 (1946).) Umesterung mit Na-Alkoholat, s. B. Helferich u. W. Reimann, (Chemie) B. 80, 163 (1947).

*Aluminiumbromid, Acetylpyridiniumchlorid*

**Spaltung von Phenoläthern  
Phenolester aus Phenoläthern**



s. 1, 234

*N-Methylmorpholin*



**Benzoylierung mit  $\omega$ -Trichloracetophenon**



s. 2, 460

*Siliciumtetrachlorid*



**Alkylorthosilicate**

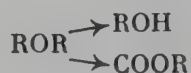


s. 3, 233

*Phosphorsäure*



**Spaltung von Phenoläthern  
Phenolester aus Phenoläthern**



s. 1, 234

*Ozon*



**Abbau von Ketonen um 2 C-Atome**



s. 2, 494

*Schwefelsäure*



**Cumarinring**



s. 1, 591

*Vanadinpentoxyd*



**Katalytische Oxydation von  
leichtflüchtigen organischen  
Verbindungen**



s. 1, 235

*Chromsäure*



**Aldehyde aus Aethylenderivaten**



s. 1, 236

**Carbonsäuren aus Aethylenderivaten**



**Barbier-Wielandscher Abbau von Gallensäuren**

s. 1, 752; 3, 733

**Oxydativer Abbau  
von Methylketonen**



s. 2, 280

**von Carbonsäuren**

s. 3, 733

**von Seitenketten**

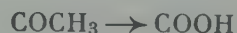
s. 2, 281

*Permanganat***Aldehyde aus Aethylenderivaten**

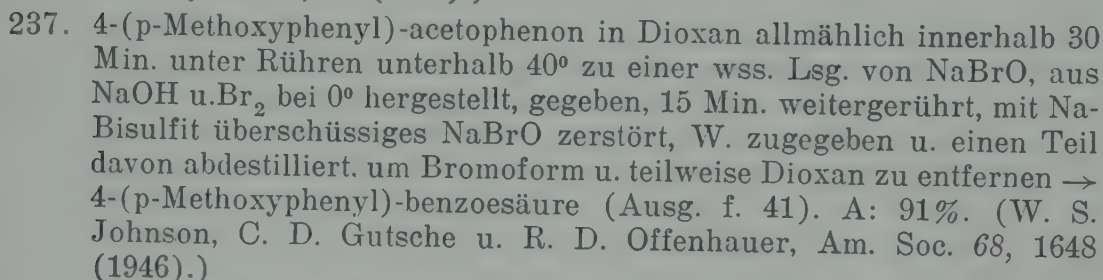
s. 1, 236

**Carbonsäuren aus Aethylenderivaten**

s. 3, 156

*Hypohalogenite***Carbonsäuren aus Methylketonen****Abbau um 1 C-Atom**

Mesityloxyd u. K-Hypochlorit in Dioxan-W. innerhalb 3—4 Stdn. unter zeitweisem Rühren u. Kühlen umgesetzt u. hierauf das überschüssige Hypochlorit mit Na-Bisulfit zerstört  $\rightarrow$   $\beta,\beta$ -Dimethylacrylsäure. A: 49—53%. (L. I. Smith, W. W. Prichard u. L. J. Spillane, Org. Synth. 23, 27 (1943).)



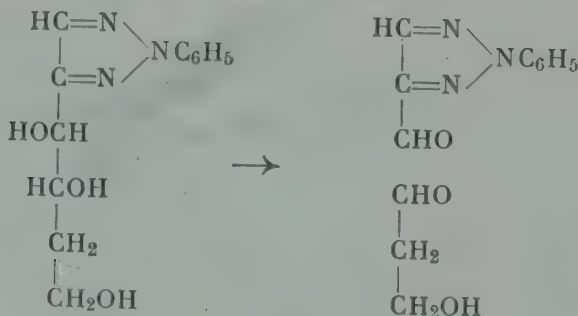
s.a. 1, 237; 2, 283; Thiophencarbonsäuren mit NaClO s. H. D. Hartough u. L. C. Conley, Am. Soc. 69, 3096 (1947).

**Oxydativer Abbau von Seitenketten**

s. 1, 239

*Perjodsäure und Perjodat***Oxydative Spaltung der Kohlenstoff-Kette**

238.





2-Phenyl-5'-desoxy-1-sorboseotriazol (Darst. s. 254) mit 1,05 Mol  $\text{NaJO}_4$  in W. bei  $25^\circ$  16 Stdn. geschüttelt  $\rightarrow$  2-Phenyl-4-formyl-osotriazol (A: 95%) u.  $\beta$ -Oxypropionaldehyd (A: 80% als Dimedonderivat). (P. P. Regna, Am. Soc. 69, 246 (1947).)

### Oxydativer Abbau von Seitenketten

s. 1, 240

#### Abbau zu Aldehyden

s. 1, 241; 2, 285

### Abbau von Polysacchariden

s. 2, 284

Salzsäure

HCl

### Gemischte Acetale

s. 2, 282

### Alkylorthosilicate

s. 3, 232

Nickel

Ni

### Oxoverbindungen aus Ozoniden

s. 1, 142

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

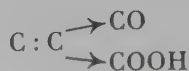
### Lösung der Aetherbindung

#### Carbonsäureester und offene Aether aus cycl. Aethern

s. 1, 242

#### Oxoverbindungen und Carbonsäuren aus Aethylenderivaten über Ozonide

s. 1, 141/3



#### Carbonsäuren aus Methylketonen Abbau um 1 C-Atom

s. 1, 243



#### Carbonsäuren aus Acetonitrilen Abbau um 1 C-Atom

s. 1, 244



### Arylpolyacylglycoside

#### Umacylierung

239. Optisch reine, nicht kristallisierbare Arylpolyacylglykoside kann man dadurch erhalten, daß man optisch reine kristalline Arylpolyacyl-

glykoside nach Zemplén, B. 62, 1613 (1929) desacyliert u. hierauf wieder acyliert.

B: Phenyl-tetraacetyl- $\alpha$ -d-glukosid mit einem Stückchen Na in Methanol innerhalb 1 Stde. desacyliert u. hierauf mit Propionsäureanhydrid in Pyridin umgesetzt  $\rightarrow$  Phenyl-tetrapropionyl- $\alpha$ -d-glucosid. A: 88%. (W. B. s. C. D. Hurd u. W. A. Bonner, J. org. Chem. 10, 603 (1945).)

## Abgabe

### Wasserstoff $\downarrow$

*Silber-Kupfer*

**Aldehyde aus prim. Alkoholen**  
s. 1, 155

*Aluminiumalkoholat*

**Aldehyde aus prim. Alkoholen**  
s. 1, 157

*Aluminium-isopropylat*

**Ketone aus sek. Alkoholen bei gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung**  
s. 2, 286

*Aluminium-phenolat*

**Ketone aus sek. Alkoholen**  
s. 1, 158

*Kupferacetat*

**Oxydation empfindlicher Acyloine**  
s. 2, 287

*Fehlingsche Lösung*

**Benzile aus Benzoinen**  
s. 1, 156

*Stickstoffoxyde*

**Aldehyde aus prim. Alkoholen**  
s. 1, 160

### OC $\uparrow$ H

*Ag-Cu*

$\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CHO}$

*Al(OR)<sub>3</sub>*

$\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CHO}$

$\text{CHOH} \rightarrow \text{CO}$

*Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>*

$\text{CHOHCO} \rightarrow \text{COCO}$

$\leftarrow$

$\leftarrow$

$\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CHO}$

**Chinone aus Hydrochinonen**

s. 1, 161

←

*Wasserstoffperoxyd* $H_2O_2$ **Flavone aus Chalkonen**

s. 1, 245

○

*Selendioxyd* $SeO_2$ 

s. 2, 288

*Chromit*

←

**Oxo- aus Oxyverbindungen**

CHOH → CO

s. 1, 165

*Kupferchromit* $CuCr_2O_4$ 

240. Prim. u. sek. Alkohole können mit einem  $CuO, Cr_2O_3$ -Katalysator auf Celit Kieselgur niedergeschlagen, zu den entsprechenden Aldehyden u. Ketonen mit Ausbeuten von 20—80% dehydriert werden. B: 2-Methylbutanol-1 3,6 Stdn. bei 325—335° → 2-Methylbutanal. A: 63%. — 4-Methylpentanol-2 2,6 Stdn. bei 300—310° → 4-Methylpentanon-2. A: 80%. (W. B. s. R. E. Dunbar u. M. R. Arnold, J. org. Chem. 10, 501 (1945).)

*Chromsäure* $CrO_3$ **Ketone aus sek. Alkoholen**

s. 1, 167

**Acetylenketone**

s. 2, 289/91

**Partielle Oxydation**

s. 2, 292

*Brom* $Br_2$ **Lactone aus inneren Halbacetalen**

←

s. 2, 293

*Bromat* $BrO_3^-$ **Benzile aus Benzoinen**

CHOHCO → COCO

s. 2, 622

*Eisen(III)-sulfat* $Fe_2(SO_4)_3$ **Chinone aus Hydrochinonen**

←

241. Brom-m-xylohydrochinon in Ggw. von  $Fe_2(SO_4)_3$  u. HCl mit Wasserdampf destilliert → Brom-m-xylochinon. A: 84%. (L. I. Smith u. P. F. Wiley, Am. Soc. 68, 894 (1946).)

*Eisen(III)-chlorid* $FeCl_3$ **Tokopherol-Synthese**

s. 1, 678

○

**Sauerstoff**  $\downarrow$ OC  $\uparrow$  O*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Furanringschluß**

s. 2, 294

○

*Pyridin* $C_5H_5N$ **Carbonsäureanhydride aus Carbonsäuren**

s. 2, 295

CO · O · OC

*Kaliumacetat* $K(CH_3COO)$ **Oxazolone**

s. 3, 325

○

*Essigsäure* $CH_3COOH$ **Pyranringschluß**

s. 2, 663

*Salzsäure* $HCl$ **Octahydroxanthene als Derivate  
von Aldehyden**

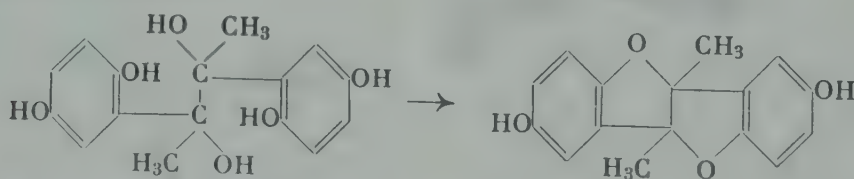
s. 3, 634

*Bromwasserstoffsäure* $HBr$ **Tokopherol-Synthese**

s. 1, 678

**Cumarano-cumarane**

242.



500 mg  $\beta,\gamma$ -(2,5,2',5'-Tetraoxydiphenyl)- $\beta,\gamma$ -dioxybutan in Ae. dispergiert, HBr-Gas bis zur Sättigung eingeleitet u. nach 2 Tagen aufge-



arbeitet  $\rightarrow$  350 mg  $\alpha$ -2,3-Dimethyl-5,5'-dioxycumarano-3',2':2,3-cumaran. (W. B. s. G. J. Gie, Ark. Kemi 19A, Nr. 11 (1945).)

Eisen(II)-sulfat

$\text{FeSO}_4$

**Ketone aus Peroxyden**



s. 1, 246

**Stickstoff  $\downarrow$**

OC  $\uparrow$  N

Ohne Hilfsstoffe

*o. H.*

**Dinitrophenylurethane**



s. 1, 247

Ammoniak

$\text{NH}_3$

**Azaphenoxazine**



s. 2, 407

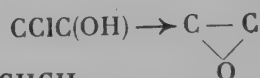
**Halogen  $\downarrow$**

OC  $\uparrow$  Hal

Natronlauge

$\text{NaOH}$

**Oxidverbindungen aus Halogenhydrinen**



243.



2,5%ig. wss. 1-Chlor-3-buten-2-ol bei Zimmertemp. mit 50%ig. NaOH versetzt  $\rightarrow$  3,4-Epoxy-1-buten. A: 87%. (R. G. Kadesch, Am. Soc. 68, 46 (1946). W. B. s. Am. Soc. 68, 41 (1946).)

Natriumalkoholat

$\text{NaOR}$

s. 2, 296

**Cyclische Aether**



s. 1, 248

**Kohlenstoff  $\downarrow$**

OC  $\uparrow$  C

Ohne Hilfsstoffe

*o. H.*

**Aldehyde aus  $\alpha$ -Oxycarbonsäuren**



s. 1, 249

**Elektrolyse****Elektrolytische Oxydation**

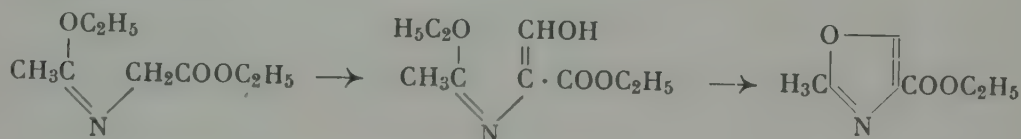
244.



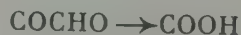
Chinolin mit Pt-Elektroden in 75%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Ggw. von etwas  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Anolyt und 20%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katholyt bei 70—90° mit einer Stromdichte von 0,04—0,1 A/cm<sup>2</sup> u. 3,2—3,5 V 168 Stdn. elektrolysiert → Chinolinsäure. A: 77%. (W. B. s. M. Kulka, Am. Soc. 68, 2472 (1946).)

**Essigsäure****Oxazole****Formylierung**

245.



Durch Kochen mit Dioxan (s. Original) gereinigtes Kalium in Ae. mit Alk. versetzt, die entstandene Lsg. mit Ae. verdünnt, unter 0° abgekühlt u. eine Mischung von  $\alpha$ -Aethoxyäthyliden-aminoessigsäureäthylester u. Ameisensäureäthylester zugegeben → K- $\alpha$ -( $\alpha$ -Aethoxyäthyliden-amino)- $\beta$ -oxyacrylsäureäthylester (A: 87%) innerhalb 10 Min. zu kochender Essigsäure gegeben u. im Vakuum destilliert → 2-Methyloxazol-4-carbonsäureäthylester (A: 75%). (W. B. s. J. W. u. R. H. Cornforth, Soc. 1947, 96.)

**Wasserstoffperoxyd****Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Ketoaldehyden**

s. 2, 297

**Perjodat****Aldehyde aus 1,2-Glykolen**

s. 2, 299

**Salzsäure** **$\alpha$ -Pyrone**

s. 2, 298

**Jodwasserstoffsäure****3-Alkylchromone**

s. 1, 250

# Herstellung der N—N-Bindung

## Austausch

### Wasserstoff $\nabla$

NN  $\nabla$  H

Ohne Hilfsstoffe

*o. H.*

Nitramine



s. 1, 251

Natriumnitrit

$\text{NaNO}_2$

Nitrosamine



246.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{NO}$

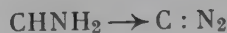
Di-( $\beta$ -carbäthoxyäthyl)-amin-hydrochlorid mit einem 20%ig. Ueberschuß von  $\text{NaNO}_2$  in W. 45 Min. auf  $80^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  N-Nitroso-di-( $\beta$ -carbäthoxyäthyl)-amin. A: 85%. (S. M. McElvain u. G. Stork, Am. Soc. 68, 1049 (1946).)

s. a. 1, 254

**N-Aminochinoline aus Chinolinen  
über N-Nitrosochinoline**

s. 1, 255

**Diazoverbindungen aus Aminen**



247.  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$

Glycin-äthylester-hydrochlorid u. Na-Acetat in W. unterhalb  $2^\circ$  unter Rühren mit  $\text{NaNO}_2$  in W. versetzt u. vorsichtig aufgearbeitet  $\rightarrow$  Diazoessigsäure-äthylester. A: 85%. (E. B. Womack u. A. B. Nelson, Org. Synth. 24, 56 (1944).)

**Diazoniumsalze**



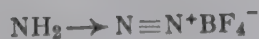
s. 1, 256

**Verbessertes Verfahren zur Darstellung  
von Benzoldiazoniumsalzen**



s. 1, 257

**Diazoniumborfluoride**



s. 1, 258

**Diazonium Eisenkomplexsalze**

s. 2, 526

**Diazoniumcobaltinitrite**

s. 1, 259

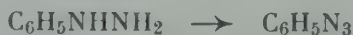
**Diazooxyde und Chinone aus Aminophenolen**

s. 2, 300

←

**Azide aus Hydrazinen**

248.



Phenylhydrazin tropfenweise unter Rühren u. Kühlen mit Eis-Kochsalz innerhalb 5—10 Min. zu HCl gegeben, unter fortgesetztem Rühren u. Kühlen Ae., tropfenweise unterhalb 5° eine wss. Lsg. von techn.  $\text{NaNO}_2$  innerhalb 25—30 Min. zugefügt u. vorsichtig aufgearbeitet → Phenylazid. A: 65—68%. (R. O. Lindsay u. C. F. H. Allen, Org. Synth. 22, 96 (1942).)

**Carbonsäureazide aus Hydraziden**

s. 1, 260

**Indazole**

s. 1, 321

○

**Cinnoline**

s. 2, 301

**Der Einfluß der Substituenten auf die Widmann-Störmer'sche Cinnolinsynthese**

s. 1, 322

**Triazole**

s. 1, 262/4

**Kupfer(I)-salze** $\text{Cu}^+$ **Symm. Azoverbindungen aus Aminen****Dimerisierung**

←

249.



Bei schneller Zugabe von Diazoniumsalz-Lsgn. zu Cu(I)-Salzen kann man symm. Azoverbindungen erhalten. — B: 2-Methoxyanilin in HCl mit  $\text{NaNO}_2$  bei 0° diazotiert, mit Eiswasser verdünnt, filtriert, schnell innerhalb 5 Min. zu Cu(I)-Salz aus  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_3$  u. Hydroxylamin-chlorhydrat in W. gegeben u. nach 1 Stde. aufgearbeitet → 2,2'-Dimethoxyazobenzol. A: 80%. (W. B. s. B. M. Bogoslovskij, J. Gen. Chem. (UdSSR.), 16, 193 (1946).)



Calciumcarbonat

CaCO<sub>3</sub>

Arylazophenole aus Aminen

←

s. 2, 343

Essigsäure

CH<sub>3</sub>COOH

Azoxyverbindungen

N = N

s. 2, 302

||  
O

Zinn(II)-chlorid

SnCl<sub>2</sub>

Hydrazine aus Aminen

NH<sub>2</sub> → NHNH<sub>2</sub>

s. 2, 304

Schwefeldioxyd

SO<sub>2</sub>

s. 1, 261

Sauerstoff  $\blacktriangle$ NN  $\nabla$  O

Elektrolyse

↘

Azoverbindungen, die sich mit den  
üblichen Mitteln nicht darstellen  
ließen, aus o- und p-Nitrophenol

2 RNO<sub>2</sub> → RN=NR

s. 1, 252

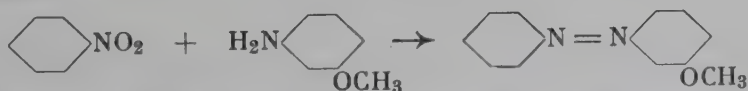
Natronlauge

NaOH

Azoverbindungen aus Nitroverbindungen  
und Aminen

←

250.



In eine Mischung von Nitrobenzol u. m-Anisidin bei 170—175° innerhalb 30 Min. fein pulverisiertes NaOH eingetragen u. noch 20 Min. auf 180—185° erhitzt → m-Methoxyazobenzol. A: 55%. (W. B. s. M. Martynoff, C. r. 223, 747 (1946).)

Natriumcarbonat

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Triazene

○

s. 1, 607

Natriumacetat

Na(CH<sub>3</sub>COO)

Stabilisieren von Diazoniumsalzen  
mit Piperazin

←

s. 1, 253

Zink

Zn

**Symm. Azoverbindungen aus Nitroverbindungen**  
**Verdopplung des Molekülgerüsts**

←

251. Nitrobenzol mit Zn-Staub in wss.-methanol. NaOH 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Azobenzol. A: 84—86%. (H. E. Bigelow u. D. B. Robinson, Org. Synth. 22, 28 (1942).)

Essigsäure

 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 

**Azoverbindungen aus Aminen und**  
**Nitrosoverbindungen**

←



Eine Lsg. von p-Aminobenzoesäure in Eisessig mit Nitrosobenzol versetzt, bis zur Lsg. geschüttelt u. verschlossen 12 Stdn. bei Zimmertemp. stengelassen → p-Phenylazobenzoessäure (Ausg. f. 454). A: 61—70%. (H. D. Anspen, Org. Synth. 25, 86 (1945).)

s. a. 1, 265; 2, 303

**gleichzeitig Azoxyverbindungen**

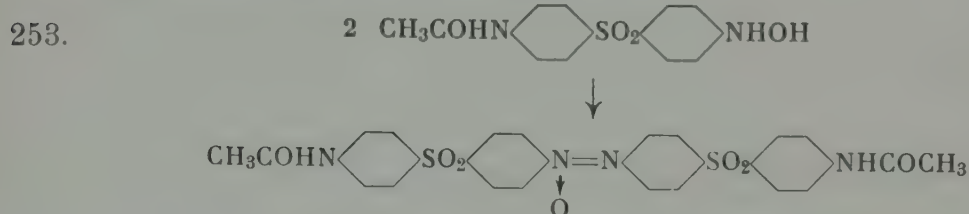
s. 2, 302

Sauerstoff

 $\text{O}_2$ 

**Azoxyverbindungen aus Hydroxylaminen**

←



1,5 g 4-Acetyl-amino-4'-hydroxylaminodiphenylsulfon in Methanol-W. in Ggw. von etwas Na-Bicarbonat über Nacht stengelassen, wobei Oxydation durch Luftsauerstoff eintritt → 1,4 g 4,4'-Bis-(p-acetylaminobenzolsulfonyl)-azoxybenzol. — Die Reaktion kann auch in wss. Pyridin durchgeführt werden. (E. L. Jackson, Am. Soc. 68, 1438 (1946).)

Stickstoff  $\nabla$ NN  $\nabla$  N

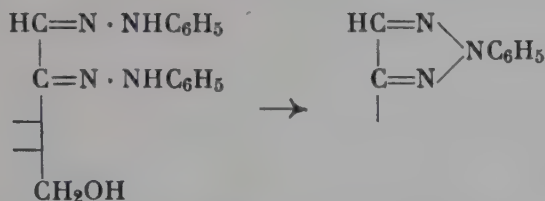
Kupfersulfat

 $\text{CuSO}_4$ 

**Osotriazole aus Osazonen**

←

254.



*l*-Arabinose-phenylosazon mit  $\text{CuSO}_4$  in W. bis zur Lsg. des Osazons u. hierauf weitere 15 Min. gekocht, abgekühlt, filtriert,  $\text{Cu}^{++}$  als Sulfid entfernt u. das Filtrat mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisiert  $\rightarrow$  *l*-Arabinose-phenylosotriazol. A: 72%. (W.B.s. W.T. Haskins, R.M. Hann u. C.S. Hudson, Am. Soc. 68, 1766 (1946); 67, 939 (1945); 69, 1461 (1947).)

Entsprechend: 5-Desoxy-*l*-sorbose-phenylosazon (Darst. s. 326)  $\rightarrow$  5-Desoxy-*l*-sorbose-phenylosotriazol (Ausz. f. 238). A: 83%. (P.P. Regna, Am. Soc. 69, 246 (1947).)

Jod

 $\text{J}_2$ 

Symm. Hydrazide

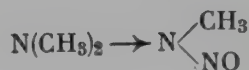
 $\leftarrow$ 

s. 1, 266

Kohlenstoff †

NN † C

Nitrosamine aus tert. Aminen



s. 1, 346

## Abgabe

Wasserstoff †

NN † H

Quecksilberoxyd

 $\text{HgO}$ 

Diazoverbindungen aus Hydrazonen

 $\leftarrow$ 

255.



Benzophenon-hydraxon (Darst. s. 307) mit gelbem  $\text{HgO}$  u. Petroläther in einer Druckflasche 6 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt  $\rightarrow$  Diphenyldiazomethan (Ausz. f. 177). A: 89—96%. (L. I. Smith u. K. L. Howard, Org. Synth. 24, 53 (1944).)

Bleidioxyd

 $\text{PbO}_2$ 

Azo- aus Hydrazoverbindungen

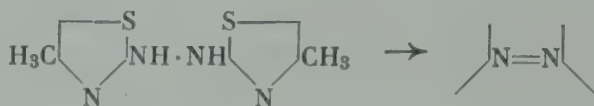
 $\text{NHNH} \rightarrow \text{N} : \text{N}$ 

s. 2, 305

## Natriumnitrit



256.



4,4'-Dimethyl-hydrazo-thiazol-(2,2')-hydrochlorid in W. mit einer wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzt  $\rightarrow$  4,4'-Dimethylazo-thiazol-(2,2'). Roh-A: 90%. (W. B. s. D. Markees, M. Kellerhals u. H. Erlenmeyer, *Helv.* 30, 304 (1947).)

## Sauerstoff ↑



## Natriumsulfid



## Cinnolinoxyde



s. 2, 340

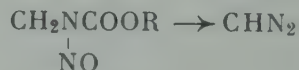
## Kohlenstoff ↑



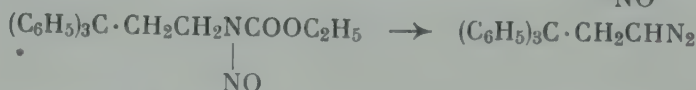
## Natriumalkoholat



## Diazoverbindungen aus Nitrosourethanen



257.



7.1 g N-Nitroso-N-(3,3,3-triphenylpropyl)-carbaminsäureäthylester mit Na in Ae.-Alk. unter Eis-Salz-Kühlung u. Feuchtigkeitsausschluß mehrere Stdn. stengelassen u. hierauf das Lösungsmittel bei 0° mit Hilfe eines trockenen Luftstroms entfernt  $\rightarrow$  5,3 g 1-Diazo-3,3,3-triphenylpropan. (L. Hellerman u. R. L. Garner, *Am. Soc.* 68, 819 (1946).)

## Acetanhydrid



## Triazole



258.



Diacetyl-monoxim- $\alpha, \alpha$ -äthylphenylhydrazon tropfenweise unter Rühren so zu heißem Acetanhydrid gegeben, daß ständig Aethylacetat abdestilliert  $\rightarrow$  1-Phenyl-3,4-dimethyl-1,2,5-triazol. A: 83%. (R. F. Coles u. C. S. Hamilton, *Am. Soc.* 68, 1799 (1946).)



## Herstellung der N-Hal-Bindung

### Austausch

Wasserstoff  $\nabla$

NHal  $\nabla$  H

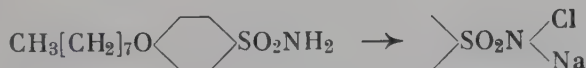
Natriumacetat

Na(CH<sub>3</sub>COO)

Austausch von N-Wasserstoff  
gegen N-Chlor

←

59.



p-n-Octyloxybenzolsulfonamid in 10%ig. NaOH unter Rühren mit 2-n. NaOCl versetzt  $\rightarrow$  Na-p-n-Octyloxybenzolsulfonchloramid. A: 88%. (W. B., auch über die Dichlorverbindungen, s. W. E. Hanby u. H. N. Rydon, Soc. 1946, 865.)  
s. a. 2, 306

Hypochlorit

ClO<sup>-</sup>

60.

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NHCl

1 g  $\beta,\beta,\beta$ -Triphenyläthylamin-hydrochlorid mit der äquivalenten Menge KOCl in verd. HCl bei 0°  $\rightarrow$  0,99 g N-Monochlor- $\beta,\beta,\beta$ -triphenylamin. (W. B. s. L. Hellermann, Am. Soc. 68, 825 (1946).)  
s. a. 3, 413

Chinonchlorimide aus  
p-Nitrophenolen  
s. 1, 267

## Herstellung der N—S-Bindung

### Austausch

#### Sauerstoff $\nabla$

NS  $\nabla$  O

Acetanhydrid

 $(CH_3CO)_2O$ 

Sulfolimine

 $>SO \rightarrow >S: NSO_2$ 

s. 1, 268

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

Die Identifizierung von  
Arylaminosulfonsäuren $\leftarrow$ Austausch von Aminogruppen  
gegen Chlor

s. 2, 307

#### Halogen $\nabla$

NS  $\nabla$  Hal

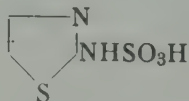
Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Sulfaminsäuren

NHSO<sub>3</sub>H

261.



2-Aminothiazol in  $CCl_4$  unter Eiskühlung u. Rühren tropfenweise mit Chlorsulfonsäure versetzt u. 1 Stde. bei Zimmertemp. weitergerührt  $\rightarrow$  2-Thiazolylsulfaminsäure. A: 66%. (W. B. s. C. D. Hurd u. N. Kharasch, Am. Soc. 68, 653 (1946).)

Sulfonsäureamide aus Sulfonsäurechloriden  
s. 1, 269

 $SOCl \rightarrow SO_2NH \cdot$ 

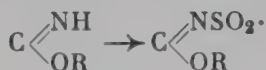
Sulfonsäureamide aus Sulfinsäurechloriden  
s. 2, 308/9; 3, 24, 511

 $SO_2Cl \rightarrow SO_2NH \cdot$ 

N, N'-disubst. Taurinamide  
s. 2, 310

**Sulfonyliminoäther**

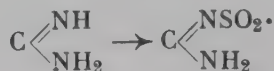
s. 1, 270

*Natronlauge**NaOH***Sulfonsäureamide**

s. 1, 271

**Sulfonylamidine**

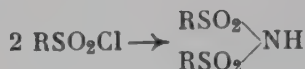
s. 1, 272

**Sulfanilylguanidine**

s. 2, 457

**Bis-(alkylsulfonsäure)-imide,  
Disulmide**

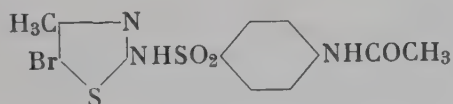
s. 1, 273

*Pyridin**C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N***Sulfonsäureamide**

s. 2, 312, 428

**Sulfanilylamine**

262.



2-Amino-5-brom-4-methylthiazol u. Acetylsulfanilyl-chlorid in Pyridin  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 37—40° erwärmt u. dann 2 Stdn. bei Zimmer-temp. stehengelassen  $\rightarrow$  2-(N<sub>4</sub>-Acetylsulfanilamido)-5-brom-4-methylthiazol. A: 82%. — Gewisse Verbindungen, z. B. 2-Amino-5-halogenpyrimidine, erfordern höhere Temp. als üblich, z. B. 80 bis 90°. (W. B. s. J. P. English u. a., Am. Soc. 68, 453 (1946).)

s. a. 1, 274—6; 2, 311

**Indol-acetylsulfanilylamine**

s. 2, 313

## Herstellung der N-Ü-Bindung

### Austausch

Wasserstoff †

NÜ † H

*Polyhalogenalkane*

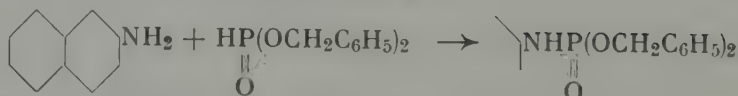
←

**Phosphorylierung  
von Aminen**  
s. 2, 314

←

**von Aminen und Oxyverbindungen**

263.



Zur Phosphorylierung mit Dialkylphosphiten scheint von verschiedenen Polyhalogenverbindungen  $\text{CCl}_3\text{Br}$  für präparative Zwecke am geeignetsten zu sein. Man kann damit sogar ar. Amine direkt phosphorylieren u. in Ggw. einer geeigneten tert. Base auch Aethylalkohol. — Verfahren: Dibenzyl- oder ein anderes Dialkylphosphit mit  $\text{CCl}_3\text{Br}$  u. einem Amin in einem inerten Lösungsmittel, wie z. B. Bzl. oder Aethylacetat, 18 Std. bei Zimmertemp. stehenlassen. — B: Dibenzylphosphit u.  $\beta$ -Naphthylamin  $\rightarrow$  Dibenzyl- $\beta$ -naphthylaminophosphonat. A: 93%. (W. B. s. F. R. Atherton u. A. R. Todd, Soc. 1947, 674.)

Halogen †

NÜ † Hal

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Aminodialkylphosphonate**  
s. 2, 481

←

*Pyridin, Natriumsalze*

←

**Phosphorylierung von Aminen und  
Oxyverbindungen**  
s. 2, 315

←



# Herstellung der N—C-Bindung

## Aufnahme

### Anlagerung an Sauerstoff und Stickstoff

NC  $\Downarrow$  ON

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

#### Oxazole

○

s. 2, 316

### Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff

NC  $\Downarrow$  OC

Ohne Hilfsstoffe

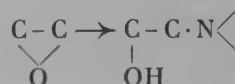
o. H.

#### Neue Darstellungsmethode von sek. und tert. Aminen

←

s. 2, 692

### Aminoalkohole aus Oxidverbindungen



s. 2, 319

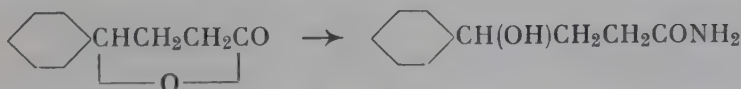
#### N-subst. Aminoalkohole

s. 1, 277/8; 2, 317/8; 3, 362

### Oxycarbonsäureamide aus Lactonen

←

264.



$\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -butyrolacton mit fl.  $\text{NH}_3$  4 Stdn. im Einschlußrohr erhitzt  
 $\rightarrow$   $\gamma$ -Oxy- $\gamma$ -phenylbutyramid. A: 92%. (R. R. Russell u. C. A. Vander  
 Werf, Am. Soc. 69, 11 (1947).)

s. 2, 320; 3, 24

### Charakterisierung von Zuckern als Aldonsäurehydrazide

←

s. 2, 321

*Natriumäthylat*

NaOR

**Barbitursäuren**

←

s. 1, 315

*Kaliumcarbonat* $K_2CO_3$ **Carbonsäure-methylol-amide aus  
Carbonsäureamiden**

←

*Phosphorsäure* $H_3PO_4$ **Acylierung von Aminen**

NH → NAc

s. 1, 279

**Anlagerung an Stickstoff**

NC ↓ NN

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Triazol-o-dialdehyde**

○

s. 1, 290

**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff**

NC ↓ NC

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Carbonsäureamide aus Carbonsäureimiden**

←

s. 2, 322

**Sek. Carbonsäureamide aus Nitrilen  
und Carbonsäuren**

CN → CONHCOR

s. 1, 280

**Xenylharnstoffe aus Derivaten von Aminen**

←

s. 2, 323

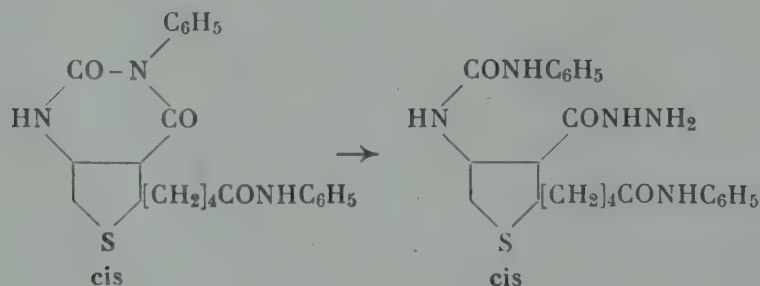
**Isatinring-Oeffnung**

C

s. 1, 281

**Uracilring-Oeffnung**

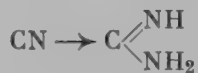
265.



3-Phenyl-6-( $\delta$ -carbanilidobutyl)-5,6,8,9-tetrahydrothieno [3,4,e,cis] uracil u. 100%ig. Hydrazinhydrat unter Schütteln 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carbanilidobutyl-(4)-uranilinothiophan-cis-3-carboxhydrazid (Aus. f. 409). A: 95 %. (W. B. s. B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 186 (1947).)

### Amidine aus Nitrilen

s. 1, 282



### Biurete

s. 1, 283

$\leftarrow$

### Guanidine aus Cyanamiden und Aminen

s. 2, 324; 3, 396

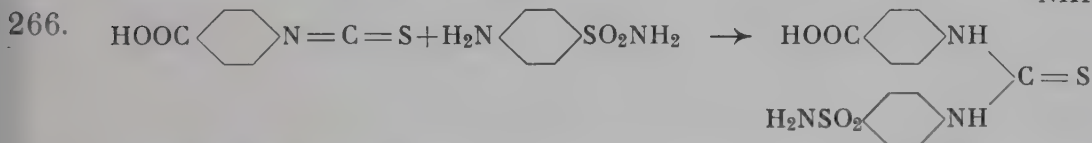
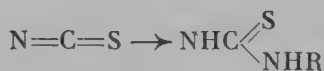


### Diguanide

s. 2, 325

$\leftarrow$

### Thioharnstoffe aus Isothiocyanaten



p-Isothiocyananbenzoesäure u. Sulfanilamid in trockenem Aceton 40 Stdn. gekocht, wobei das Reaktionsprodukt mehrmals entfernt wurde, um Stossen zu vermeiden  $\rightarrow$  4-carboxy-4'-sulfonamido-thiocarbanilid. A: 94 %. (W. B. s. L. R. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 68, 2506 (1946).)

s. a. 1, 284

### Hydrazone aus Azinen

s. 1, 615



### Pyrazolone

s. 3, 268

○

### Thiazoline

s. 1, 490

### Lithium

Li

### Triazine

s. 1, 285

○

### Natronlauge

NaOH

### Harnstoffe aus Aminen

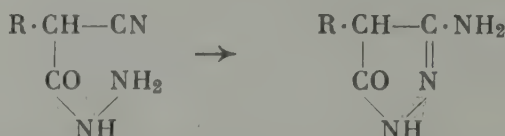


267. Eine Lsg. von trans-3-Aminothiophan-4-carbonsäure in 0,5-n. NaOH bei 0° mit Phenylisocyanat verrührt u. hierauf auf dem Dampfbad er-

wärmt, um überschüssiges Isocyanat zu zerstören → trans-4-Uranilinothiophan-3-carbonsäure (Ausz. f. 404). A: 86%. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 180 (1947).)

### Pyrazolone

268.



Alkylcyanacetylhydrazide werden mit 40%ig. NaOH behandelt, wobei Selbsterwärmung eintritt, oder man läßt sie mehrere Wochen bei Zimmertemp. stehen u. kann das Reaktionsprodukt dann leichter reinigen → 4-Alkyl-3-aminopyrazolone. A: ca. 100%. P. E. Gagnon u. a., Can. J. Research 25 B, 28 (1947). Methode mit NaOH s. B. Hepner u. S. Fajersztejn, Bl. 4, 854 (1937.).

Natriumalkoholat

NaOR

### Purine

s. 1, 398

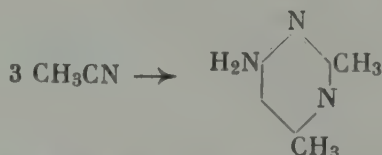
### Pyrimidine

s. 1, 360, 605

Kaliumalkoholat

KOR

269.



Frisch dargestelltes K-Methylat u. frisch gereinigtes Acetonitril 5 Stdn. auf 140° erhitzt → 4-Amino-2,6-dimethylpyrimidin. A: 67–70%. (A. R. Ronzio u. W. B. Cook, Org. Synth. 24, 6 (1944).)

Kaliumcyanat

KCNO

### Uramidoderivate von Aminen

N · CONH<sub>2</sub>

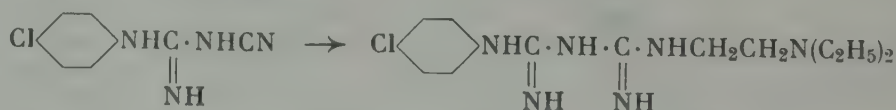
s. 3, 746

Kupfersulfat

CuSO<sub>4</sub>

### Diguanide aus Cyanguanidinen

270.



15 g p-Chlorphenyl-cyanguanidin (Darst. s. 278) u. β-Diäthylaminoäthylamin mit CuSO<sub>4</sub> in β-Aethoxyäthanol u. W. unter Rühren u. Rückfluß 2 Stdn. gekocht, mit W. verdünnt, dekantiert, in 1-n. HCl gelöst u. eine



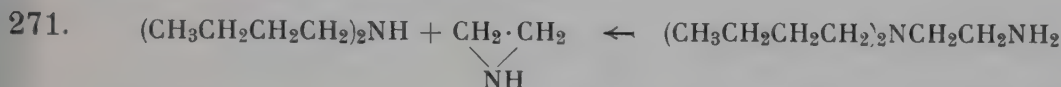
konz. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{S}$  eingerührt  $\rightarrow$  14 g  $\text{N}^1$ -p-Chlorphenyl- $\text{N}^5$ - $\beta$ -diäthylaminoäthyl-diguanid. (W. B. s. F. H. S. Curd u. F. L. Rose, Soc. 1946, 729. S. a. E. L. May, J. org. Chem. 12, 437, 443 (1947).)

Aluminiumchlorid

$\text{AlCl}_3$

### Diamine aus Iminoverbindungen

$\leftarrow$



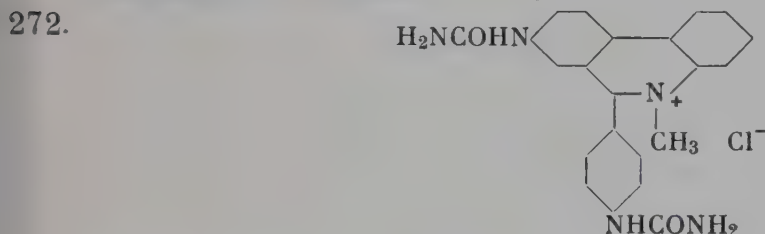
Zu wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in Bzl. unter Rühren u. Kühlen Di-n-butylamin gegeben, auf  $90^\circ$  erwärmt. 30 Min. Äthylenimin eingeleitet u. noch 30 Min. gerührt  $\rightarrow$  N,N-Di-n-butyläthylendiamin. A: ca. 80%. (W. B. s. G. H. Coleman u. J. E. Callen, Am. Soc. 68, 2006 (1946).)

Essigsäure

$\text{CH}_3\text{COOH}$

### Harnstoffe aus Aminen

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHCONH}_2$



2 g 7-Amino-9-p-aminophenyl-10-methylphenanthridinium-chlorid in Essigsäure unter Eiskühlung mit einer konz. wss. Lsg. von  $\text{KCNO}$  versetzt u. nach 12 Std. aufgearbeitet  $\rightarrow$  2 g 7-Carbamido-9-p-carbamidophenyl-10-methylphenanthridinium-chlorid. (W. B. s. L. P. Walls u. a. Soc. 1946, 1031).

Stickstofftetroxyd

$\text{N}_2\text{O}_4$

### 1,1-Dinitroverbindungen aus Oximen

$\leftarrow$

#### Ponzo-Reaktion



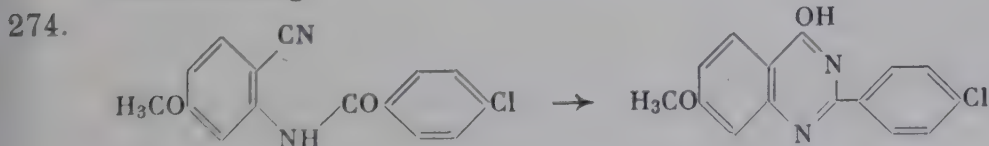
273. Eine Lsg. von Benzaldoxim in abs. Ae. zu einer Lsg. von  $\text{N}_2\text{O}_4$  in abs. Ae. innerhalb 45 Min. so getropft, daß lebhaftes Sieden aufrecht erhalten wurde u. nach 1 Stde. aufgearbeitet  $\rightarrow$  Phenyldinitromethan. A: 38%. (W. B. s. L. F. Fieser u. W. von E. Doering, Am. Soc. 68, 2252 (1946).)

Wasserstoffperoxyd

$\text{H}_2\text{O}_2$

### Chinazolinring

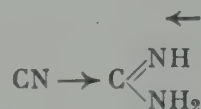
$\bigcirc$



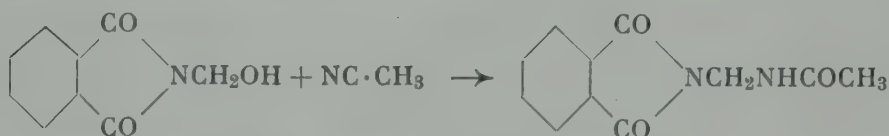
Zu einer Lsg. von 5 g 2-(p-Chlorbenzamido)-4-methoxybenzonitril in Dioxan 20%ig. wss. NaOH, hierauf wiederholt 30%ig.  $H_2O_2$  gegeben u. 1 1/2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-(p-Chlorphenyl)-4-oxy-7-methoxychinazolin. A: 81%, Umsatz 70%. Bei Verwendung von weniger Alkali oder 3%ig.  $H_2O_2$  betrug der Umsatz nur 10%. (W. B. s. R. L. McKee, M. K. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 68, 1902 (1946).)

*Sulfonate***Amidine aus Nitrilen**

s. 2, 326

*Schwefelsäure***Subst. Carbonsäureamide aus Nitrilen**

275.



N-Oxymethylphthalimid, Acetonitril u. konz.  $H_2SO_4$  ohne Kühlen vermischt, wobei die Temp. auf 75–80° steigt u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  N-(Phthalimidomethyl)-acetamid. A: 83–93%. (W. B. s. S. R. Buc, Am. Soc. 69, 254 (1947).)

**Thioharnstoffe aus Aminen**

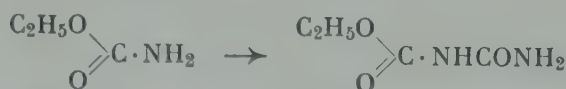
s. 3, 530

*Chlorsulfonsäure***Triazine**

s. 1, 287

*Salzsäure***Allophanate aus Urethanen**

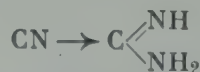
276.



Trockenes, festes NaOCN zur äquimolekularen Menge Urethan in wasserfreiem Ae. oder Dioxan, die mit HCl gesättigt sind, gegeben  $\rightarrow$  Aethylallophanat. A: 67%. (W. B. s. A. E. A. Werner u. J. Gray, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. 24, 77 (1946); C. A. 41, 5020, g.).

**Amidine aus Nitrilen**

s. 2, 327

**Thioharnstoffe aus Aminen**

s. 1, 363



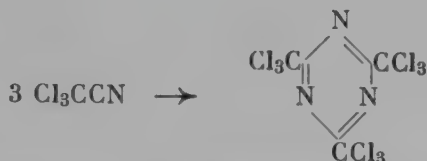
**Chinazoline**

s. 1, 288

○

**Triazine**

277.



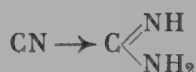
1100 g Trichloracetonitril (Darst. s. 406) mit trockenem HCl in einem mit Nickel ausgekleideten Autoklaven bei 800 lb/sq. in. u. Zimmertemp. 100 Stdn. geschüttelt  $\rightarrow$  2,4,6-Tris-(trichlormethyl)-1,3,5-triazin. A: 96%. (E. T. McBee, O. R. Pierce u. R. O. Bolt, Ind. Eng. Chem. 39, 391 (1947).)

**Ueber Zwischenprodukte**

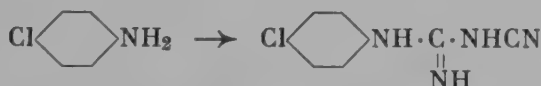
ü. Z.

**Amidine aus Nitrilen**

s. 2, 729

**Cyanguanidine aus Aminen** $\leftarrow$ 

278.



128 g p-Chloranilin in 5-n. HCl mit einer wss. Lsg. von  $\text{NaNO}_2$  diazotiert, bei  $20^\circ$  zu einer wss. Lsg. von Dicyandiamid gegeben, innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. Na-Carbonat zugefügt, um alkalische Reaktion aufrechtzuerhalten, filtriert, das gewaschene u. abgepresste Triazen innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $33\text{--}36^\circ$  unter Rühren zu einer Mischung von  $\beta$ -Aethoxyäthanol u. 10-n. HCl gegeben, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. W. zugesetzt u. aufgearbeitet  $\rightarrow$  108 g p-Chlorphenylcyanguanidin (Ausg. f. 270). (W. B. s. F. H. S. Curd u. F. L. Rose, Soc. 1946, 729.)

**Anlagerung an Schwefel und Kohlenstoff**NC  $\Downarrow$  SC**Alkalilauge** $\leftarrow$ **Thiazine**

○

s. 2, 546, 557

**Anlagerung an Kohlenstoff**NC  $\Downarrow$  CC**Ohne Hilfsstoffe**

o. H.

**Sek. Amine aus Aethylenderivaten**

s. 2, 328/9

**Ungesättigte Amine aus Acetylderivaten**

s. 2, 330; 3, 500

**Aliph. Dinitroverbindungen, Nitrosalpetersäureester und Nitroalkohole aus Olefinen**

←

279. Bei der Addition von  $N_2O_4$  an niedere Olefine in fl. Phase entstehen Dinitroparaffine, Nitroalkohole u. Nitronitrate in guter Gesamtausbeute. Die zuerst entstehenden Nitronitrite sind unbeständig u. müssen mit W. oder Alk. in Nitroalkohole übergeführt werden. Früher aufgetretene Schwierigkeiten konnten durch Verwendung von reinem  $N_2O_4$ , in einigen Fällen von Aethern oder Estern als Lösungsmittel, ferner durch Arbeiten bei oder unter Zimmertemp. u. Zugabe von Sauerstoff zur Eliminierung von  $N_2O_3$  überwunden werden. Die Nitrit-Gruppe geht immer an das C-Atom mit den wenigsten H-Atomen. (N. Levy u. C. W. Scaife, Soc. 1946, 1093 u. folgende Arbeiten.)

**Chlornitroverbindungen aus Aethylderivaten**

s. 1, 289

**Acetoacetanilide aus Anilinen und dimerem Keten**

s. 3, 743

**Subst. Asparaginsäuren aus ar. Oximen und Maleinsäureanhydrid**

←

s. 1, 153

**Aethylenazofarbstoffe**

←

s. 2, 331

**Furanringschluß**

○

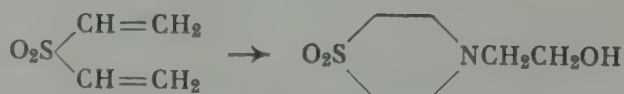
s. 2, 294

**Pyrazole**

s. 3, 283

**Thiazanring**

280.



Divinylsulfon u. Aethanolamin in W.  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht u. hierauf mit HCl versetzt  $\rightarrow$  N-2-Oxyäthyl-1,4-thiazandioxyd-hydrochlorid. A: 91%. (A. H. Ford-Moore, A. G. Lidstone u. W. A. Waters, Soc. 1946, 819.)



**Triazol-o-dialdehyde**

s. 1, 290

Natrium

Na

**Amine aus Aethylenderivaten**

s. 1, 291

C : C → CHC(N&lt;)

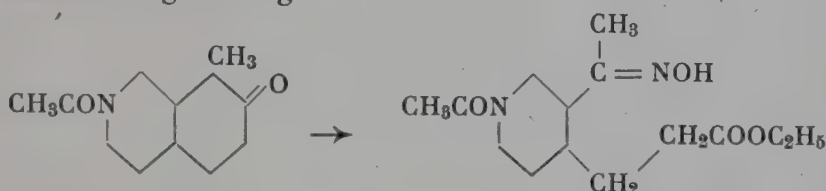
Natrium/Alkohol

NaOR

**Cycloalkanon-Ringöffnung**

C

281.



Mit Bzl. entwässertes cis-N-Acetyl-7-keto-8-methyldecahydroisochinolinhydrat in wasserfreiem Alk. aufgenommen, bei 0° mit einer Lsg. von Na in abs. Alk. versetzt, wasserfreies Aethylnitrit zugegeben, 18 Stdn. bei 3–5° stehengelassen u. hierauf 3–4 Stdn. CO<sub>2</sub> durchgeleitet → N-Acetyl-10-oximinodihydrohomomerochinen-äthylester (Ausg. f. 746). A: 58–76%. (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 871 (1945).)

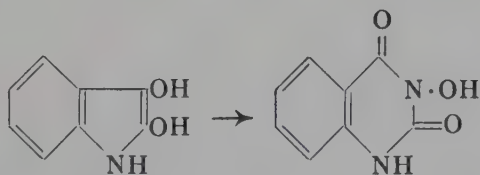
Natriumcarbonat

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**Chinazolin- aus Indolring**

Ringerweiterung

←

282.



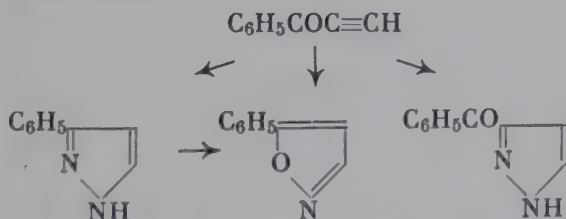
Dioxyindol in kaltem Methanol gelöst, mit Amylnitrit u. hierauf in kleinen Portionen mit einer kalt gesätt. Na-Carbonat-Lsg. versetzt u. nach 1-stdg. Stehenlassen aufgearbeitet → 3-Oxy-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinazolin. A: 85%. (G. Jacini, G. 74, (1944).)

**Heterocyclen aus Aethynylketonen**

○

Pyrazole und Isoxazole

283.



Zu Phenyläthynylketon u. Hydrazinsulfat in sd. Alk.-W. innerhalb einer Stde. Na-Carbonat in möglichst wenig W. getropft u. weitere 3 Stdn. unter

Rückfluß gekocht → 3-Phenylpyrazol. A: 70%. — Entsprechend mit Hydroxylamin-chlorhydrat → 5-Phenylisoxazol. A: 90%. — Zu Phenyläthynylketon in Ac. eine äther. Lsg. von Diazomethan bei 0–5° bis zur bleibenden Gelbfärbung getropft u. nach 12 Std. aufgearbeitet → 3-Benzoylpyrazol. A: 85%. — Bei diesen Synthesen tritt das Aethynylketon an die Stelle des sonst verwendeten Oxymethylenderivats des entsprechenden Methylketons. (W. B. s. K. Bowden u. E. R. H. Jones, Soc. 1946, 953.)

*Natriumnitrit*

$\text{NaNO}_2$

**Cinnolinsynthese**

○

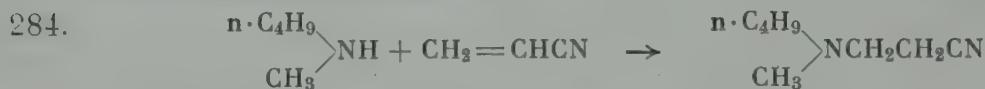
s. 2, 301

*Triton B*

←

**3-Dialkylaminopropionitrile**

$\text{C} : \text{C} \rightarrow \text{CHC}(\text{N} <)$



Sek. Amine werden vorsichtig zu überschüssigem Acrylonitril gegeben u. im Falle träger Reaktion unter Zugabe von 3–5 Tropfen Triton B über Nacht auf dem Dampfbad erwärmt. B: n-Butylmethylamin unter Verwendung von Triton B u. Erwärmen über Nacht → n-Butylmethylaminopropionitril. A: 83%. (W. B. s. J. Corse, J. T. Bryant u. H. A. Shonle, Am. Soc. 68, 1905, 1911 (1946).)

*Kupfer*

$\text{Cu}$

**N, N'-disubst. Taurinamide**

←

s. 2, 310

*Schwefelsäure*

$\text{H}_2\text{SO}_4$

**Oxynitroverbindungen aus Aethylenderivaten**

←

s. 2, 332

**Pseudonitrosite**

$\text{C} : \text{C} \rightarrow \text{C}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{OH})$

**Aminoalkohole aus Aethylenderivaten**

s. 1, 292

**Ringerweiterung des Cyclopentanrings  
zum Pyridinring**

←

**Diazaphenanthrene aus Azafluorenonen**

s. 2, 333

*Schwefelsäure/Stickstoffwasserstoffsäure*

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HN}_3$

**Subst. Carbonsäureamide aus Ketonen**

$\text{RCOR}' \rightarrow \text{RCONHR}'$

s. 1, 362

*Eisen(III)-chlorid**FeCl<sub>3</sub>***Tetrazole aus Ringketonen****Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung**

s. 2, 334

*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.***Amine aus Aethylenderivaten**C : C  $\rightarrow$  CHC(NH<sub>2</sub>)**über Hydroxylamine**

285.



Zu einer Lsg. von Na in abs. Alk. eine Lsg. von Hydroxylamin-hydrochlorid in heißem W. gegeben, in Eiswasser gekühlt, filtriert, mit Zimtsäure versetzt u. 9 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  d,l- $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenylpropionsäure. A: 34 %. (R. E. Steiger, Org. Synth. 22, 26 (1942).)

## Umlagerung

**Typus Wasserstoff/Stickstoff**NC  $\curvearrowright$  HN*Natronlauge**NaOH***Chinolinringschluß**

○

s. 2, 470

**Typus Sauerstoff/Stickstoff**NC  $\curvearrowright$  ON*Nitrosobenzol**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO***Isatogene**

○

s. 2, 335

**Typus Sauerstoff/Kohlenstoff**NC  $\curvearrowright$  OC*Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Chapmansche Umlagerung von Iminoäthern** $\leftarrow$ 

s. 2, 823

*Basen* $\leftarrow$ **N-Acylderivate aus O-Acylderivaten**OAc  $\rightarrow$  NAc

s. 1, 292; s. a. A. P. Phillips u. R. Baltzly, Am. Soc. 69, 200 (1947).

**Typus Stickstoff/Schwefel**

NC ↷ NS

*Phosphorpentachlorid*PCl<sub>5</sub>**Cyansulfonylchloride aus Sulfonamino-carbonsäuren**

←

s. 2, 480

**Typus Kohlenstoff**

NC ↷ CC

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

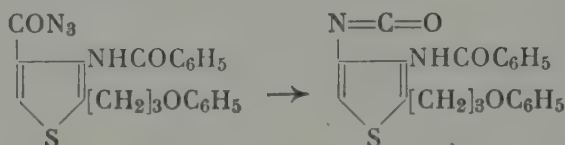
**Verkürzter Curtiuscher Abbau**

←

s. 2, 427

**Isocyanate aus Aziden**CON<sub>3</sub> → N=C=O

286.



3-Benzamido-2- $\gamma$ -phenoxypropyl-4-thiophencarbonsäureazid in Xylol bei 170–180° Badtemp. 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 3-Benzamido-2- $\gamma$ -phenoxypropyl-4-thienylisocyanat. A: ca. 100%. (L. C. Cheney u. J. R. Piening, Am. Soc. 67, 2252 (1945).)

s. a. 3, 378

*Natriumnitrit*NaNO<sub>2</sub>**Urethane aus Hydraziden**CONHNH<sub>2</sub> → NHCOOR

s. 2, 336

*Eisessig*CH<sub>3</sub>COOH**Harnstoffe aus Aziden**

←

s. 1, 334

*Wasserstoffperoxyd/Natronlauge*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH**Chinazolinring aus Isatinring**

←

s. 1, 293

*Brom/Natriumalkoholat*Br<sub>2</sub>/NaOR**Urethane aus Carbonsäureamiden  
Hofmannscher Abbau**CONH<sub>2</sub> → NHCOOR

s. 2, 337



Kaliumhypobromit

KOB $\cdot$ 

Pyrimidinring-Synthese

○

s. 2, 468/9

## Austausch

Wasserstoff  $\nabla$ NC  $\nabla$  H

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Die Reaktion von Nitrosoverbindungen  
mit aktiven Methylengruppen

C : N.

s. 1, 298

Nitrierung

H  $\rightarrow$  NO $_2$ 

287. 1-Phenyl-2-propylamin durch eine Kapillare innerhalb 1 Stde. bei  $-20$  bis  $-15^\circ$  unter Rühren zn HNO $_3$  (D. 1,49–1,50) gegeben u. weitere 2 Stdn. gerührt  $\rightarrow$  1-(p-Nitrophenyl)-2-propylamin. Roh-A: ca. 80 %. (W. B. s. T. M. Patrick, jr., E. T. McBee u. H. B. Hass, Am. Soc. 68, 1153 (1946).)

s. a. 1, 192; 2, 338

Höhermolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe

s. 1, 301

Ueber die Zusammensetzung der Nitrierungs-  
produkte der höhermolekularen aliph. Kohlen-  
wasserstoffe

s. 1, 302

Nitroverbindungen und Salpetersäureester

s. 2, 339

Asymmetrische Substitution

Cinnolinoxyde

s. 2, 340

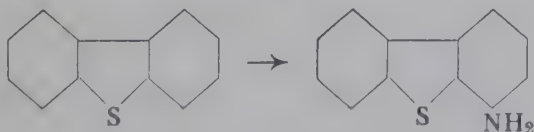
Lithium

Li

Austausch von Wasserstoff gegen Aminogruppen

H  $\rightarrow$  NH $_2$ 

288.



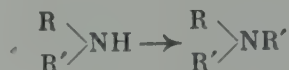
Eine Mischung von Dibenzothiophen u. n-Butyllithium, aus n-Butylbromid u. Li in Ae. unter Rühren u. Rückfluß 20 Stdn. gekocht u. nach Ermittlung des Gehalts an Li-Verbindung durch Titration  $\alpha$ -Methylhydroxylamin in Ae. langsam unter Rühren u. Kühlen im Eis-Salz-Bad zugegeben  $\rightarrow$  4-Aminodibenzothiophen. A: 64%, bezogen auf  $\alpha$ -Methylhydroxylamin. (H. Gilman u. S. Avakian, Am. Soc. 68, 1514 (1946).)

**Natrium**

Na

**Tert. aus sek. Aminen**

s. 1, 294

**Natronlauge**

NaOH

**Azoverbindungen durch Kupplung** $\leftarrow$ 

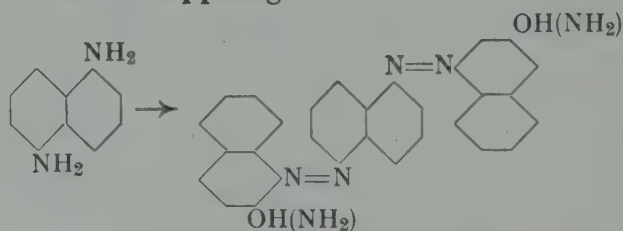
s. 1, 295; 2, 371; 3, 289

**Natriumamid**NaNH<sub>2</sub>**Austausch von Wasserstoff gegen Aminogruppen  
Tschitschibabin-Reaktion**H  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

s. 2, 341

**Natriumacetat**Na(CH<sub>3</sub>COO)**Azoverbindungen durch Kupplung** $\leftarrow$ 

289.



1,5-Naphtylendiamin in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit NaNO<sub>2</sub> in W. bei 0° diazotiert, überschüssiges HNO<sub>2</sub> mit Harnstoff entfernt, mit CaCO<sub>3</sub> neutralisiert, filtriert, u. eine Lsg. von  $\beta$ -Naphtol in NaOH eingerührt  $\rightarrow$  1,5-Naphtalinbisazo- $\beta$ -naphtol. A: fast 100%.

in eine Lsg. von  $\beta$ -Naphtylamin in Alk.-Pyridin eingerührt u. hierauf eine wss. Na-Acetat Lsg. zugegeben  $\rightarrow$  1,5-Naphtalinbisazo- $\beta$ -naphtylamin. A: fast 100%.

(H. H. Hodgson u. J. S. Whitehurst, Soc. 1947, 80.)

**Natriumnitrit**NaNO<sub>2</sub>**Nitrosierung**H  $\rightarrow$  NO

s. 2, 342

**Nitrosierung von Indolen**

s. 2, 385

**$\alpha$ -Isonitrosoketone**

s. 1, 320

**Nitrierung**

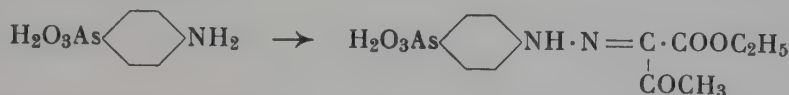
s. 1, 330

**Pseudonitrole**

s. 1, 193

**Hydrazone aus Aminen**

290.



Arsanilsäure in NaOH gelöst, gekühlt, mit  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. diazotiert, in eine Mischung von Eis-konz. HCl gegossen, die entstandene Diazoniumsalz-Lsg. schnell zu Eiswasser, das Alk., Acetessigester u. Na-Acetat enthielt, gegeben u. unter wiederholter Zugabe von Eis 5 Stdn. gerührt  $\rightarrow$  Aethyl- $\alpha$ -acetoglyoxylat-p-arsono-phenylhydrazon. A: 92 %. (D. B. Sharp u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 588 (1946). S. a. R. F. Coles u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 2588 (1946); N. J. Leonard, S. N. Boyd, jr. u. H. F. Herbrandson, J. org. Chem. 12, 47 (1947).)

**Indazole**

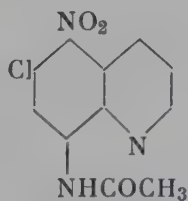
s. 1, 321

**Cinnoline**

s. 1, 322; 2, 301

**Kaliumnitrat****Nitrierung**

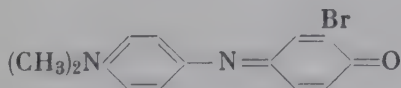
291/292.



Zu 6-Chlor-8-acetaminochinolin in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 20–25° innerhalb 20 Min. unter Rühren  $\text{KNO}_3$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben u. 4½ Stdn. bei dieser Temp. stehengelassen  $\rightarrow$  5-Nitro-6-chlor-8-acetaminochinolin. A: 60 %. H. Gilman u. a., Am. Soc. 68, 1577 (1946).)

**Silberchlorid****Indophenole**

293.



Eine Lsg. von  $\text{AgNO}_3$  in W. langsam unter gutem Rühren zu einer Lsg. von  $\text{NaCl}$  u. Gelatine in W. gegeben, hierauf allmählich eine Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in W., die Lsg. eines Phenols in 95 %ig. Alk., schließlich langsam unter kräftigem Rühren eine Lsg. von p-Aminodimethylanilin-chlorhydrat in W. u. noch 30 Min. weitergerührt. A: 90–98 %. — B: N-(4'-Dimethylaminophenyl)-2-bromchinonimin. (W. B. s. P. W. Vittum u. G. H. Brown, Am. Soc. 68, 2235 (1946).)

Calciumcarbonat

$\text{CaCO}_3$

### Arylazophenole aus Aminen

←

s. 2, 343

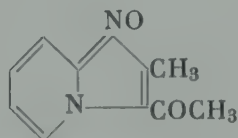
Essigsäure

$\text{CH}_3\text{COOH}$

### Nitrosierung

$\text{H} \rightarrow \text{NO}$

294.



Eine Lsg. von 3-Acetyl-2-methylpyrrocolin in Eisessig unter Rühren unterhalb  $15^\circ$  langsam mit einer wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzt u. nach 15 Min. aufgearbeitet  $\rightarrow$  1-Nitroso-3-acetyl-2-methylpyrrocolin. A: 86 %. (W. B. s. E. T. Borrows, D. O. Holland u. J. Kenyon, Soc. 1946, 1075.)

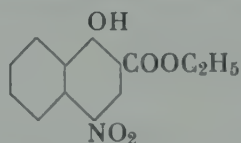
### Nitrierung

$\text{H} \rightarrow \text{NO}_2$

s. 1, 330

### Eine verbesserte Methode zur Nitrierung von ar. o-Oxycarbonsäuren u. ihren Estern

295.



1 Mol des Ausgangsmaterials wird in möglichst wenig Eisessig gelöst, bei Zimmertemp. schnell eine Mischung von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) u. dem 9-fachen Volumen Eisessig zugegeben u. bis zur Braunfärbung erwärmt. Die Nitrogruppe tritt fast immer in p-Stellung zur Oxygruppe ein. — B: 4-Nitro-1-oxy-2-naphtoesäureäthylester. A: 86 %. (W. B. s. H. C. Barany u. M. Pianka, Soc. 1946, 965.)

### C- u. N-Nitroverbindungen

s. 1, 331

Bromsuccinimid

←

### Austausch von Wasserstoff gegen Aminogruppen

$\text{H} \rightarrow \text{NH}_2$

s. 2, 491



*Ammoniumpolysulfid*



**Carbonsäureamide aus Methylketonen**  
**Willgerodt-Umlagerung**



s. 1, 151/2; 2, 180/a

*Schwefelsäure*



**p-Dinitroverbindungen aus Phenolen**

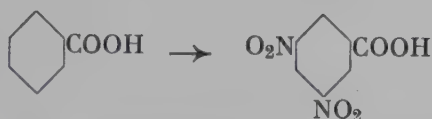


s. 2, 344

**Nitrierung**



296.



Zu einer Mischung von Benzoesäure u. konz.  $H_2SO_4$  unter Wasserkühlung zwischen 70 u. 90° allmählich rauchende  $HNO_3$  (D. 1,54) gegeben, 1 Stde. oder über Nacht stehengelassen, 4 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt, abgekühlt, erneut rauchende  $HNO_3$  zugegeben, 3 Stdn. auf dem Dampfbad u. schließlich 3 Stdn. bei 135–145° erhitzt  $\rightarrow$  3,5-Dinitrobenzoesäure. A: 54–58%. R. Q. Brewster u. B. Williams, Org. Synth. 22, 48 (1942).

s. a. 1, 343; 2, 346–51

**Nitrophenole über Phenolcarbonate**

s. 2, 345

*Salzsäure*



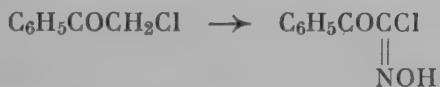
**Nitroverbindungen**



s. 1, 349

**$\alpha$ -Isonitrosoketone aus Ketonen**

297.



In eine Lsg. von Phenacylchlorid in trockenem Ae. unter Rühren wasserfreie  $HCl$  geleitet, innerhalb ca. 30 Min. allmählich n-Butylnitrit zugegeben, wobei die Reaktionsmischung gelinde zu sieden beginnt, Rühren u. Einleiten von  $HCl$  noch 15 Min. fortgesetzt u. noch 1–2 Stdn. oder über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$   $\omega$ -Chlorisonitroso-acetophenon. A: 82–86%. Diese Methode kann mit geringen Aenderungen auch bei verschiedenen kernsubst. Phenacylchloriden angewandt werden. (N. Levin u. W. H. Hartung, Org. Synth. 24, 25 (1944).)

s. a. 1, 783

**Nitrierung**



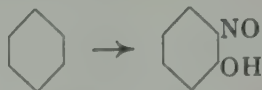
s. 1, 346

Natrium-pentacyan-ammin-ferroat

 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ **o-Nitrosophenole aus Kohlenwasserstoffen**  
**Baudisch-Reaktion**

←

298.



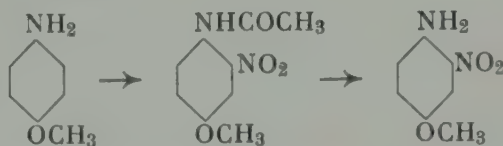
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$  in W. gelöst, Benzol-Ligroin zugegeben, mit Eiswasser gekühlt, Hydroxylamin-chlorhydrat u. hierauf  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugefügt, 1 Stde. geschüttelt, die Benzol-Ligroin-Schicht abgetrennt, das entstandene o-Nitrosophenol mit  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. daraus entfernt, das Benzol-Ligroin wieder mit der Reaktionslsg. 1–2 Stdn. geschüttelt, wieder abgetrennt u. die wss. Schicht nach Verdünnen mit W. mit Ligroin ausgeschüttelt → o-Nitrosophenol. (O. Baudisch, Am. Soc. 63, 622 (1941); w. B. s. G. Cronheim, J. org. Chem. 12, 7, 1 (1947).)

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

**Nitrierung von Aminen** $\text{H} \rightarrow \text{NO}_2$ 

299.



Zu einer Lsg. von p-Anisidin in Essigsäure bei  $0-5^\circ$  unter schnellem Rühren auf einmal Acetanhydrid gegeben, auf dem Dampfbad bis zur Lsg. der entstandenen kristallinen Masse erhitzt, hierauf auf  $45^\circ$  gekühlt, auf einmal einen 55%ig. Ueberschuß von  $\text{HNO}_3$  (D. 1,42) zugegeben, so daß die Temp. schnell auf  $70^\circ$  steigt u. dann wieder zu fallen beginnt, wobei man die Kühlung so reguliert, daß die Temp. während 10 Min. bei  $60-65^\circ$  bleibt u. in den folgenden 10 Min. auf  $25^\circ$  fällt → 2-Nitro-4-methoxyacetanilid (A: 75–79%) mit KOH in W.-Methanol unter Rühren 15 Min. auf dem Dampfbad erwärmt, mit heißem W. versetzt, weitere 15 Min. auf dem Dampfbad verrührt u. abgekühlt → 2-Nitro-4-methoxyanilin (A: 95–97%). (P. E. Fanta u. D. S. Tarbell, Org. Synth. 25, 78 (1945).)

**Sauerstoff †**

NC † O

s. a. CC † O

Ohne Hilfstoffe

o. H.

**Aminomethylierung bei N-Heterocyclen** $>\text{NH} \rightarrow >\text{NCH}_2\text{N}<$ 

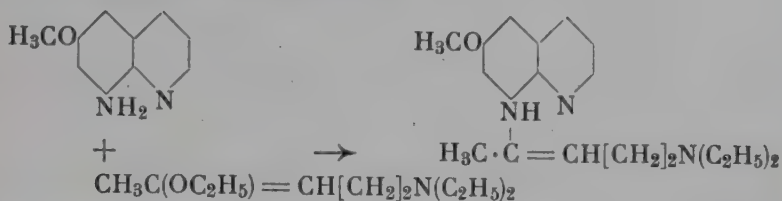
s. 3, 608

**Sek. Amine aus Aethern** $\text{ROR} \rightarrow \text{RNHR}$ 

s. 1, 296

**Sek. aus prim. Aminen u. Enoläthern**  
**Neue Alkylierungsmethode von Aminen**

300.



20 g 6-Methoxy-8-aminochinolin u. 18,5 g 5-Diäthylamino-2-äthoxypenten-2 (Darst. s. 712) auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  22,9 g 6-Methoxy-8-(4-diäthylamino-1-methyl-1-butenylamino)-chinolin. (W. B. s. Denitsu Shiho, J. chem. Soc. Japan, 65, 135 (1944); C. A. 41, 3799i.)

**Tert. Amine aus Aethern**

s. 2, 541 ←

**Amine aus Tosylaten**

s. 2, 353

OTs  $\rightarrow$  NH<sub>2</sub>

**$\alpha,\beta$ -Aethylenamine**

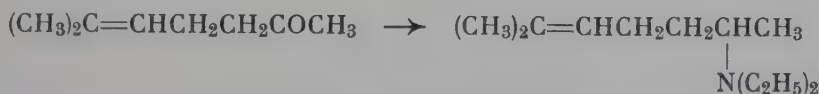
s. 3, 713, 715 ←

**aus Oxymethylenverbindungen**

s. 2, 725 a

**Amine aus Ketonen**

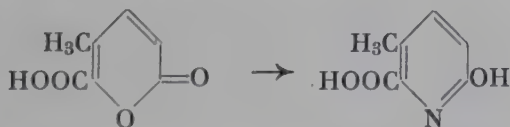
301.



6-Methyl-5-hepten-2-on mit 4 Mol N,N-Diäthylformamid 24 Stdn. auf 180° erhitzt  $\rightarrow$  6-Methyl-2-diäthylamino-5-hepten. A: 35%. (W. B. s. J. Dœuvre u. J. Poizat, C. r. 224, 286 (1947).)

**Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff im Ring**

302.

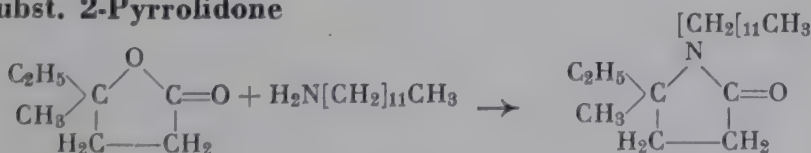


5 g 5-Methyl-6-carboxy- $\alpha$ -pyron mit wss. NH<sub>3</sub> 5 Stdn. im Einschlußrohr auf 120—140° erhitzt  $\rightarrow$  2 g 3-Methyl-6-oxypicolinsäure. (F. H. Case, Am. Soc. 68, 2574 (1946).)

s. a. 2, 366

**N-subst. 2-Pyrrolidone**

303.



Aequimolare Mengen Amin u. Lacton werden unter Rühren ca. 3 Stdn. auf 110–130° u. hierauf 3–6 Stdn. auf 250–270° erhitzt, wobei W. abdestilliert. — B:  $\gamma$ -Butyrolacton u. Octadecylamin  $\rightarrow$  N-Octadecylpyrrolidon-2. A: 78 %. —  $\gamma$ -Aethyl- $\gamma$ -valerolacton u. Dodecylamin  $\rightarrow$  N-Dodecyl-5-methyl-5-äthylpyrrolidon-2. A: 48 %. (W. B. s. F. B. Zienty u. G. W. Steahly, Am. Soc. 69, 715 (1947).)

**Ketimine**

C : NH

s. 1, 297

**Azomethine**NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  N : C

s. 1, 391; 2, 354, 689

**p-Azo-azomethine**

304.



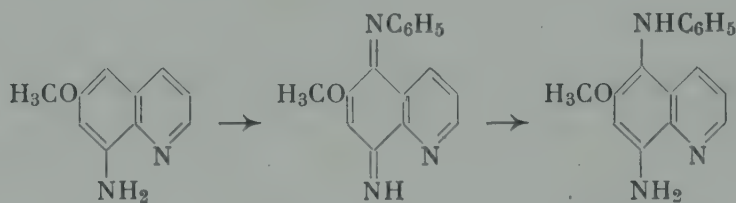
Aminoazobenzol gibt mit ar. Aldehyden in abs. Alk. in der Kälte rasch u. quantitativ Schiff'sche Basen. Diese Reaktion kann zur Charakterisierung der Aldehyde u., da Ketone nicht reagieren, zur Trennung von diesen verwendet werden. — Die Kondensationsprodukte können durch Erwärmen mit 1%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder kurzes Kochen mit 5%ig. Oxalsäure leicht hydrolysiert werden. (J. Guilhot, C. r. 221, 146 (1945).)

**Die Reaktion von Nitrosoverbindungen mit aktiven Methylengruppen**NO  $\rightarrow$  N : C

s. 1, 298

**Sek. Amine aus Kohlenwasserstoffen und Nitrosoverbindungen**

305.



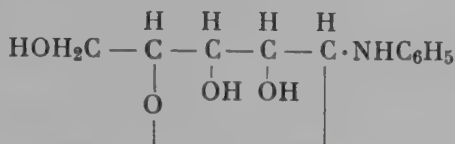
Eine Mischung von 6-Methoxy-8-aminochinolin u. Nitrosobenzol in Isopropylalkohol bis zur Lsg. erhitzt, W. zugegeben, 3 Stdn. bei Zimmertemp. stengelassen, nochmals das gleiche Volumen W. zugegeben, wobei 2 Schichten entstanden, u. über Nacht stengelassen  $\rightarrow$  Anil (A: 60%) in Toluol gelöst, unter Umschwenken in kleinen Portionen mit einer Lsg. von Phenylhydrazin in Toluol versetzt u. 1 Stde. bei Zimmertemp. stengelassen  $\rightarrow$  5-Phenylamino-6-methoxy-8-aminochinolin (A: ca. 50%). (H. R. Snyder u. N. R. Easton, Am. Soc. 68, 2641 (1946).)



**Arylamin-N-glykoside**

←

306.



$\delta$ -Ribose u. Anilin in Alk. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Anilin-N- $\delta$ -ribofuranosid. A: 84,5%. Bei tiefen Temp. bilden sich Pyranoside. (W. B. s. L. Berger u. J. Lee, J. org. Chem. 11, 75, 84 (1946).)

**Hydrazone**CO  $\rightarrow$  C : NNHR

Benzophenon mit wasserfreiem Hydrazin u. abs. Alk. 4 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 150° erhitzt  $\rightarrow$  Benzophenonhydrazon (Ausg. f. 255). A: 80—82%. (L. I. Smith u. K. L. Howard, Org. Synth. 24, 53 (1944).)

s. a. 1, 299/300, 615; 3, 744

**Wolff-Kishner-Reduktion**

s. 3, 58

**Azine**

R : NN : R

s. 1, 615

**Isonitrosoverbindungen**

R : NOH

s. 1, 360

**Formylierung**NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  NHCHO

s. 2, 358, 675; 3, 724

**5-Diacetylamino-acridine**NH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  N(Ac)<sub>2</sub>

s. 2, 367

**Carbonsäureamide aus Carbonsäuren**COOH  $\rightarrow$  CONH<sub>2</sub>

Allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von Amiden der  $\alpha$ -Oxysäuren

s. 1, 303

Darstellung größerer Mengen Amide nicht-flüchtiger Säuren

s. 1, 304

Subst. Carbonsäureamide

s. 1, 305

**Carbonsäureamide aus Carbonsäureestern**COOR  $\rightarrow$  CONH<sub>2</sub>

s. 1, 306/7; 2, 359/60; 3, 722

**$\beta$ -Ketocarbonsäureanilide aus  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern**

307/8.

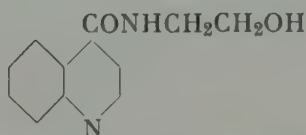


Benzoylessigsäureäthylester in trockenem Xylol bei 145—150° unter Rühren innerhalb 30 Min. tropfenweise mit Anilin versetzt u. den entstehenden Alk. abdestilliert  $\rightarrow$  Benzoylacetanilid. A: 74—76%. — Feuchtigkeit u. Spuren von Säure vermindern die Ausbeute. (C. J. Kibler u. A. Weißberger, Org. Synth. 25, 7 (1945).)

s. a. 3, 742

**Aethanolamide**

309.



Carbonsäureester werden mit 2—12 Mol Aethanolamin im Metallbad unter Rückfluß gekocht. — B: 4-Chinolinecarbonsäureester u. 5 Mol Aethanolamin 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4-Chinolyläthanolamid. A: 95%. (W. B. s. A. P. Phillips u. R. Baltzly, Am. Soc. 69, 200 (1947).)

**Auch gleichzeitig Austausch von Halogen gegen Aminogruppen**

s. 2, 361

**Carbonsäureimide**

s. 2, 364

**Subst. Phtalimide aus p-Toluolsulfonsäureestern**

s. 2, 362

**N-Alkylhomophtalimide**

s. 2, 363

**Di-carbobenzoxyaminoverbindungen**

s. 1, 353



**Carbonsäurehydrazide aus Carbonsäureestern**

s. 1, 308; 2, 365



**Nitrile aus Carbonsäuren**



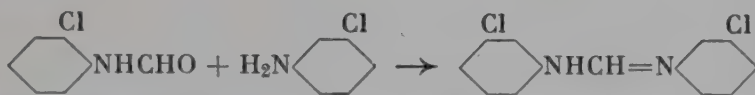
310. In Stearinsäure 7—10 Stdn. trockenes NH<sub>3</sub>-Gas bei 340—345° unter einem teilweise mit Glaskugeln gefüllten u. erwärmten Rückfluß-

rohr eingeleitet  $\rightarrow$  Stearonitril. A: 82—90%. (W. B. s. G. Reutenauer u. C. Paquot, C. r. 223, 578 (1946); 224, 478 (1947).)

### Formamidine



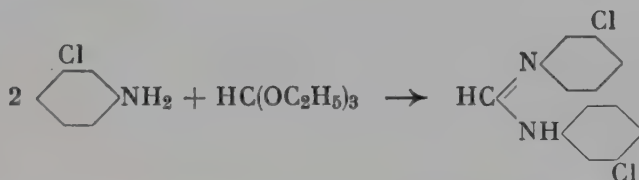
311.



Rohes m-Chlorformanilid u. m-Chloranilin-hydrochlorid 2 Stdn. bei Unterdruck auf 160° erhitzt  $\rightarrow$  Bis-(m-Chlorphenyl)-formamidin (Ausg. f. 663). A: 96%. (C. C. Price u. R. M. Roberts, Am. Soc. 68, 1255 (1946).)

### Symm. Formamidine

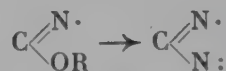
312.



Orthoameisensäure-äthylester u. m-Chloranilin 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht u. hierauf den entstandenen Alk. abdestilliert  $\rightarrow$  Bis-(m-chlorphenyl)-formamidin. A: 93%. (C. C. Price, N. J. Leonard u. H. F. Herbrandson, Am. Soc. 68, 1251 (1946).)

### Amidine aus Iminoestern

#### Subst. Iminoester



s. 2, 355/6; s. a. F. H. S. Curd, J. K. Landquist u. F. L. Rose, Soc. 1947, 160.

### Sulfanilylamidine

s. 2, 357

←

### Pyridinring-Synthese

s. 1, 531, 542; 2, 637

○

### Pyridone

s. 1, 574

### Acridinring-Synthese

s. 2, 638

### Acridone

s. 2, 639

### Naphtyridine

s. 1, 543

### Pyrazol-Ringschluß

s. 2, 368

**1-subst. Pyrazole**

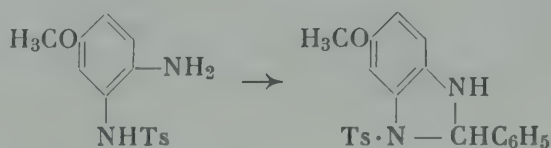
s. H. Keskin u. E. Ulosoy, Rev. Fac. sci. uni. Istanbul, Ser. A, **11**, Nr. 4, 168 (1946).

**Cyclohydrazide**

s. 1, 310

**Imidazolinring**

313.



2-(p-Toluolsulfonamido)-4-methoxyanilin mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd in abs. Alk. 5 Min. erwärmt  $\rightarrow$  2-Phenyl-3-(p-toluolsulfonyl)-5-methoxy-1,2-dihydrobenzimidazol. A: 80%. (R. C. Elderfield u. a., Am. Soc. **68**, 1589 (1946); s. a. Am. Soc. **70**, 44 (1948).)

**Hydantoine**

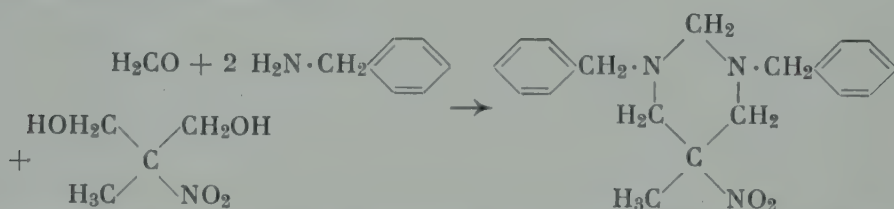
s. 1, 309

**Pyrimidin-Ringschluß**

s. 2, 369

**Nitrohexahydro-pyrimidine**

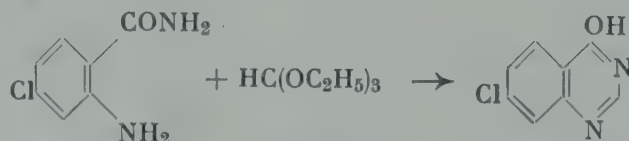
314.



102 g 2-Nitro-2-methyl-1,3-propandiol, Benzylamin, 36% ig. wss. Formaldehyd-Lsg. u. Methanol 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  196 g 5-Nitro-1,3-dibenzyl-5-methyl-hexahydropyrimidin. (W. B. s. M. Senkus, Am. Soc. **68**, 1611 (1946).)

**Chinazolinring**

315.



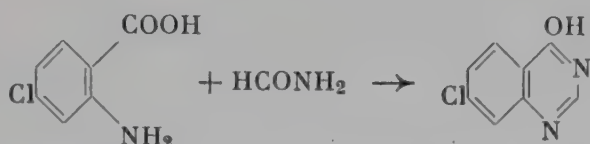
4-Chloranthranilamid, Orthoameisensäureäthylester u. Diäthylenglykol 3 Stdn. auf 105–110° u. 24 Stdn. auf 120° erhitzt  $\rightarrow$  7-Chlor-4-oxychinazolin. A: 87% (M. K. McKee, R. L. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. **69**, 184 (1947).)

s. a. 1, 312



**4-Chinazolone**

316.



4-Chloranthranilsäure u. Formamid im Oelbad 45 Min. auf 130° u. hierauf 1 1/4 Stdn. auf 175° erhitzt → 7-Chlor-4-chinazolon. A: 84%. (C. C. Price, N. Leonard u. D. Y. Curtin, Am. Soc. 68, 1305 (1946).)

**Diketopiperazine**

s. 1, 311

**Chinoxalinring**

s. 1, 350

**Thiazole**

s. 1, 472–8; 2, 552–4

**Thiazolidine**

s. 2, 543

**Flavin-Synthese**

s. 2, 102

**Triazolring-Synthese****Hydrazide aus Carbonsäureestern**

317.



Zu Ameisensäureäthylester in Alk. vorsichtig unter Schütteln innerhalb 10 Min. 85%ig. Hydrazin-hydrat gegeben, nach Abklingen der Reaktion 18 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht, den größten Teil des W. u. Alk. bei Unterdruck abdestilliert, das zurückbleibende Formylhydrazid unter gewöhnlichem Druck 3 Stdn. erhitzt, während denen die Temp. von 150° auf 200° erhöht wird, und hierauf das Reaktionsprodukt teilweise als Hydrochlorid isoliert → 4-Amino-1,2,4-triazol. A: 80–81%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 24, 12 (1944).)

*Alkali***Azomethine**

C : NR

s. 1, 244

**Hydrazone**

C : NNHR

**Wolff-Kishner-Reduktion**

s. 1, 80–2; 2, 95–100; 3, 57

**Alkyl-3-thioketo-5-keto-6-benzyl-triazine-1, 2, 4**

○

s. 2, 370

*Natriumhydroxyd**NaOH***N,N-Dialkylaniline aus Anilinen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NR}_2$ 

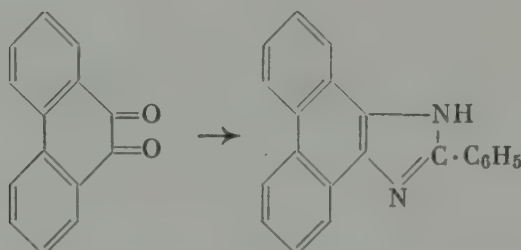
318. Amine werden mit Trialkylphosphat erhitzt u. hierauf mit NaOH hydrolysiert. A: 53—95%. — B: o-Chloranilin u. Triäthylphosphat  $\rightarrow$  o-Chlordiäthylanilin. A: 91%. (W. B. s. D. G. Thomas, J. H. Billman u. C. E. Davis, Am. Soc. 68, 895 (1946).)

**Chinoline**

s. 1, 610

**Imidazole**

319.



Phenanthrenchinon mit Benzaldehyd, 28%ig. wss.  $\text{NH}_3$  u. NaOH in Alk. 2 Stdn. auf dem Dampfbad  $\rightarrow$  2-Phenylphenanthrimidazol. A: 70 bis 73%. (W. B. s. E. A. Steack u. A. R. Day, Am. Soc. 68, 771 (1946).)

**Oxazolone**

s. 1, 313

*Kaliumhydroxyd**KOH***Oxime** $\text{CO} \rightarrow \text{C}:\text{NOH}$ 

s. 2, 372

**Chinoline aus Isatinen**

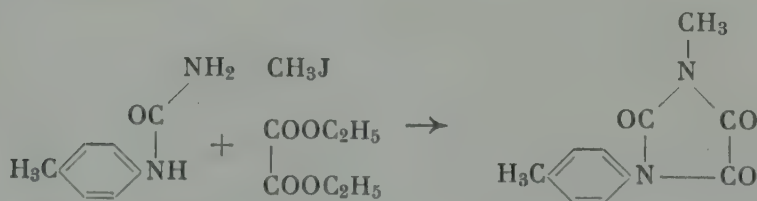
s. 1, 555; 2, 602/3; 3, 761

*Natrium/Alkohol**NaOR***Chinolinring**

s. 2, 650

**Imidazolidinring**

320.

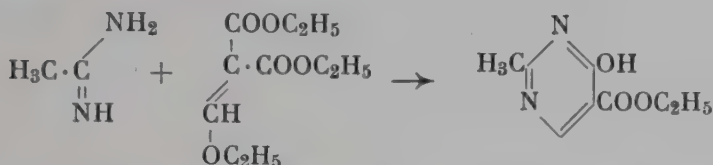


Eine Lsg. von Na in abs. Alk. unter Schütteln zu einer Mischung von p-Tolylharnstoff u. Oxalsäurediäthylester gegeben, Methyljodid

u. abs. Alk. zugefügt u. 30 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  N-p-Tolyl-N'-methylparabansäure. A: 90%. (W. B. s. A. R. Todd u. N. Whittaker, Soc. 1946, 628.)

### Pyrimidinring

321.

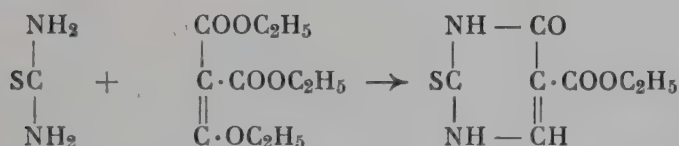


Eine Lsg. von Na in abs. Alk. bei 0° unter Rühren mit Acetamidinhydrochlorid u. nach wenigen Min. mit Aethoxymethylenmalonsäurediäthylester versetzt, 3 Stdn. bei 0° weitergerührt, nochmals eine Lsg. von Na in Alk. zugegeben, langsam auf Zimmertemp. erwärmen u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  2-Methyl-4-oxypyrimidin-5-carbonsäureäthylester. A: 86%. (T. A. Geißmann, J. org. Chem. 11, 741 (1946).)

s. a. 1, 314; 2, 373–6, 434

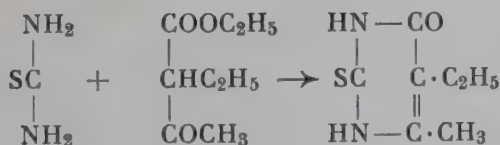
### Thiouracile

322.



Zu einer Lsg. von Na u. Thioharnstoff in abs. Alk. langsam unter Rühren Aethoxymethylenmalonsäurediäthylester gegeben, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht u. hierauf über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  2-Thio-6-oxypyrimidin-5-carbonsäureäthylester. A: 85%. (E. Ballard u. T. B. Johnson, Am. Soc. 64, 794 (1942).)

323.



Durch Kondensation von Thioharnstoff mit  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern können 5- u. 6-subst. Thiouracile erhalten werden. — Verfahren. Thioharnstoff wird mit dem  $\beta$ -Ketocarbonsäureester in einer Lsg. von Na in abs. Alk. 6–7 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt u. über Nacht stehengelassen u. im Vakuum bei 40–50° bis fast zur Trockene eingedampft. — B: Thioharnstoff u.  $\alpha$ -Aethylacetessigsäureäthylester  $\rightarrow$  5-Aethyl-6-methyl-2-thiouracil. A: 53%. (W. B. s. G. W. Anderson u. a., Am. Soc. 67, 2197 (1945).)

### Barbitursäuren

s. 1, 315

**Harnsäuren**

s. 1, 360

**Oxazolidin-dione**

s. 1, 316

*Kalilauge/Alkohol***KOR****Chinolinring-Synthese**

s. 2, 651

*Kaliumalkoholat* **$\alpha$ -Isonitrosoketone aus Ketonen**

s. 1, 317; 2, 145

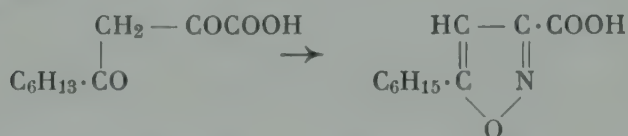
*Natriumcarbonat* **$\text{Na}_2\text{CO}_3$** **Pyrazole**

s. 3, 283

**Isoxazole**

○

324.



1 g Oenanthoylbrenztraubensäure in Alk. mit einer Lsg. von Hydrazin-hydrochlorid, hierauf mit Na-Carbonat versetzt u. am nächsten Tag aufgearbeitet  $\rightarrow$  0,9 g 5-Hexylisoxazol-3-carbonsäure. (Halit Keskin, Rev. faculté sci. univ. Istanbul, 11A, Nr. 1/2.1 (1946); C. A. 40, 5427, 3.)

**Thiazole**

s. 2, 559

**Selenazole**

s. 2, 580

*Kaliumcarbonat* **$\text{K}_2\text{CO}_3$**  **$\alpha,\beta$ -ungesättigte Amine aus Aldehyden** $\leftarrow$ 

s. 2, 380

**Chinoline aus Isatinen** $\leftarrow$ 

s. 2, 604

**Pyrimidine**

○

s. 2, 381

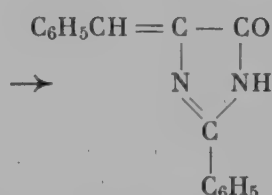
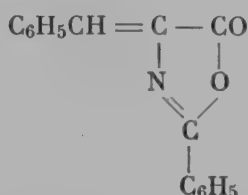
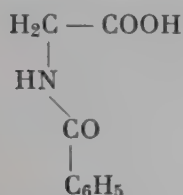


**Purine**

s. 2, 440

**Glyoxalidone über Oxazolone**

325



Hippursäure u. Benzaldehyd mit Acetanhydrid u. geschmolzenem K-Acetat unter anfänglichem Rühren langsam auf dem Wasserbad erhitzt u. nach 1 Stde. aufgearbeitet  $\rightarrow$  2-Phenyl-4-benzal-5-oxazolone (A: 95,1%) in W.-Alk. mit  $\text{NH}_3$  u.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  unter wiederholtem Abfiltrieren des entstandenen Niederschlags solange zum Sieden erhitzt, bis nichts mehr ausfiel  $\rightarrow$  2-Phenyl-4-benzal-5-glyoxalidon (A: 95,4%). (D. L. Williams u. A. R. Ronzio, Am. Soc. 68, 647 (1946).)

*Natriumacetat* $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ **Osazone**

326. 45 g 5-Desoxy-l-sorbose mit 160 g Phenylhydrazinhydrochlorid u. Natriumacetat-trihydrat in W. 40 Min. auf dem Dampfbad erhitzt u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Phenyl-5-desoxy-l-sorbosazon (Ausg. f. 254). A: 80%. (P. P. Regna, Am. Soc. 69, 246 (1947).)

**Semicarbazone** $\text{CO} \rightarrow \text{C} : \text{NNHCONH}_2$ 

s. 1, 319

**Pyrrolsynthese**

s. 2, 377

**Chinoxaline**

s. 2, 378

*Kaliumacetat* $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ **Oxime aus Ketonen** $\text{CO} \rightarrow \text{C} : \text{NOH}$ 

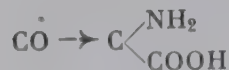
s. 1, 318

**Semicarbazone** $\text{CO} \rightarrow \text{C} : \text{NNHCONH}_2$ 

s. 2, 379

*Kaliumcyanid* $\text{KCN}$  **$\alpha$ -Aminosäuren aus Ketonen**

s. 1, 568



*Ammoniak* $NH_3$ **4-Amino-5-arylpyrimidine**

○

s. 2, 382

*Piperidin* $C_5H_{11}N$ **Cyanine aus Nitrosoverbindungen** $NO \rightarrow N : C$ 

s. 2, 383

**Pyridinring-Synthese**

○

s. 2, 658

**Chinoline**

s. 1, 609

*Pyridin* $C_5H_5N$ **Oxime** $CO \rightarrow C : NOH$ 

327. 7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-8-aldehyd mit Hydroxylamin-sulfat u. Pyridin in abs. Alk. 24 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-8-aldehyd-oxim. A: 87,5%. (J. M. Griffing u. R. C. Elderfield, J. org. Chem., 11, 132 (1946).)

s. a. 2, 384

**Semicarbazone** $CO \rightarrow C : NNHCONH_2$ 

s. 1, 323

**Chinoline**

○

s. 1, 610

*Bariumoxyd* $BaO$ **Hydrazone** $CO \rightarrow C : NNH_2$ 

s. 1, 324

*Magnesiummetholat* $Mg(OR)_2$ **Barbitursäuren**

○

s. 1, 325/6

*Zink* $Zn$ **Sek. aus prim. Aminen** $NH_2 \rightarrow NHR$ 

s. 2, 386

*Zinkchlorid* $ZnCl_2$ **Austausch von Hydroxyl gegen Aminogruppen** $OH \rightarrow NH_2$

328. 3-Oxy-2-naphtoesäure mit 28%ig. wss.  $\text{NH}_3$  u.  $\text{ZnCl}_2$  im Autoklaven unter ständigem Rühren oder Schütteln allmählich auf  $195^\circ$  erhitzt u. 36 Stdn. bei dieser Temp. bei ca. 400 lb. Druck belassen  $\rightarrow$  3-Amino-2-naphtoesäure. A: 66—70%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 22, 19 (1942).)

### 2,3-subst. Chinoline u. Acridine

○

s. 1, 620

*Aluminiumoxyd* $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

### Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff im Ring

←

s. 1, 327/8; 2, 387

*Ammoniumformiat* $\text{NH}_4\text{OOCH}$ 

### Amine aus Ketonen Leuckartsche Reaktion

 $\text{CO} \rightarrow \text{CHNH}_2$ 

s. 2, 388

### Azadipyrromethine

○

s. 1, 329

*Ammoniumacetat* $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$ 

s. 2, 389

*Formamid* $\text{HCONH}_2$ 

### Amine aus Ketonen

 $\text{CO} \rightarrow \text{CHNH}_2$ 

s. 2, 390

*Harnstoff* $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 

### Ar. Nitramine aus Nitrophenolen

 $\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2$ 

329. 1 Mol Pikrinsäure mit 3 Mol Harnstoff 36 Stdn. in einem o,p-Dichlorbenzol-Bad auf  $173^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  Pikramid. A: 88%. (E. Y. Spencer u. G. F. Wright, Can. J. Research 24 B, 204 (1946). Methode s. O. Kym, J. pr. 75, 323 (1907).)

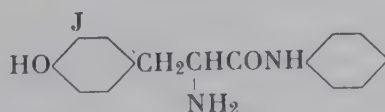
*Papain*

←

### Enzymatische Trennung von Stereoisomeren Carbonsäureanilide aus Carbonsäuren

 $\text{COOH} \rightarrow \text{CONHR}$ 

330.



N-Benzoyl-3-fluor-d,l-tyrosin in wss. NaOH-Na-Acetat gelöst, filtriert, mit Citrat-Puffer, Cystein-hydrochlorid, Anilin u. einer wss. Papain-Lsg. versetzt, mit Essigsäure auf ein pH von 5,8 gebracht u. 2 Wochen bei 40° stehengelassen, wobei wiederholt 50%ig. Essigsäure zugegeben wurde → N-Benzoyl-3-fluor-l(-)-tyrosylanilid. A: 91%. — Aus dem Filtrat kann das d-Isomere gewonnen werden. (C. Niemann u. M. M. Rapport, Am. Soc. 68, 1671 (1946).)

*Acetanhydrid*

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

**Formylierung**

NHCHO

s. 2, 391

**Sydnone**

○

331. 0,1 Mol N-Nitroso-N-(p-methoxyphenyl)-glycin mit Acetanhydrid gemischt u. vor Sonnenlicht geschützt 24 Stdn. stehengelassen → 14,7 g p-Methoxyphenylsydnon. Durch Erhitzen mit HCl geben die Sydnone die entsprechenden subst. Phenylhydrazine. Da erstere im Vergleich zu letzteren u. ihren Salzen relativ stabil sind, könnten sie als Reagenzien zur Charakterisierung von Oxoverbindungen verwendet werden. (W. B. s. R. A. Eade u. J. C. Earl, Soc. 1946, 591.)

*Phenol*

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

**N-subst. 5-Aminoacridine**

←

s. 2, 448

**Chinoxalin-Ringschluß**

○

s. 1, 350

*Ameisensäure*

$\text{HCOOH}$

**Methylierung von prim. u. sek. Aminen**

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$

**Allgemeine Methode**

332.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$

90%ig. Ameisensäure unter Wasserkühlung langsam mit  $\beta$ -Phenyläthylamin u. hierauf mit 37%ig. Formaldehyd versetzt, in ein 90 bis 100° warmes Oelbad gestellt, bis nach 2—3 Min. Gasentwicklung beginnt, das Oelbad 15—20 Min. entfernt, bis die Gasentwicklung nachläßt, u. hierauf im Bad noch 8 Stdn. auf 95—100° erhitzt →  $\beta$ -Phenyläthyltrimethylamin. A: 74—83%. (R. N. Icke, B. B. Wisegarver u. G. A. Alles, Org. Synth. 25, 89 (1945).)

s. a. 2, 352

*Essigsäure*

$\text{CH}_3\text{COOH}$

**Hydrazone**

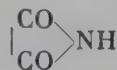
$\text{CO} \rightarrow \text{C} : \text{NNH} \cdot$

s. 2, 396/7



**Phtalylderivate von Aminen****Phtalimide**

s. 1, 332

**Harnstoffe aus Aziden**

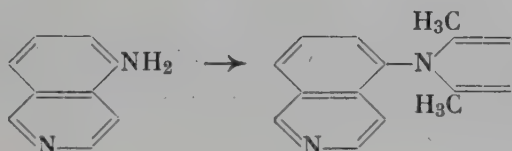
s. 1, 334

**Azoverbindungen aus Chinonen und Hydrazinen**

s. 2, 392

**Pyrrrolring**

333.



5-Aminoisochinolin u. Acetonylacetone in Eisessig-Alk. in Ggw. von 2 Tropfen 1 : 1 HCl 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  5-(2,5-Dimethyl-1-pyrryl)-isochinolin. A: 83%. (W. B. s. H. Gilman u. a., Am. Soc. 69, 1946 (1947); 68, 326, 978 (1946).)

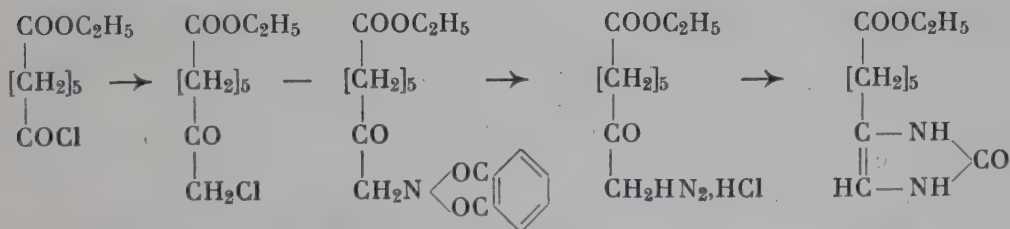
s. a. 1, 335/6

**Copyrine**

s. 2, 403

**Glyoxalinring**

334.

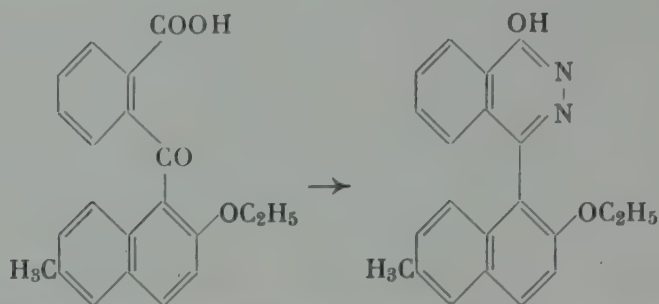


Eine äther. Lsg. von Diazomethan über KOH-Plätzchen in eine eisgekühlte Lsg. von 18,4 mg  $\epsilon$ -Chlorformylcapronsäure-äthylester in abs. Ae. destilliert, 20 Stdn. stehengelassen u. unter Rühren trockenen HCl eingeleitet, bis sich kein  $\text{N}_2$  mehr entwickelte  $\rightarrow$  17,7 mg 8-Chlor-7-oxooctansäure-äthylester, davon 7,5 mg mit K-Phtalimid in trockenem Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  9,6 mg 8-Phtalimido-7-oxooctansäureäthylester mit 6-n. HCl 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, über Nacht abgekühlt, filtriert, aus dem Filtrat durch 3-maliges Abdampfen mit W. im Vakuum überschüssigen HCl entfernt, in W. mit KCNO versetzt, mit Essigsäure auf ein  $\text{p}_\text{H}$  4–5 eingestellt u. 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  2,3-Dihydro-2-oxo-4-imidazolocapronsäure. A: 63%. (W. B. s. K. Dittmer, M. F. Fenger u. V. du Vigneand, J. biol. Chem. 164, 19 (1946).)

s. a. 1, 337

**Phtalazine**

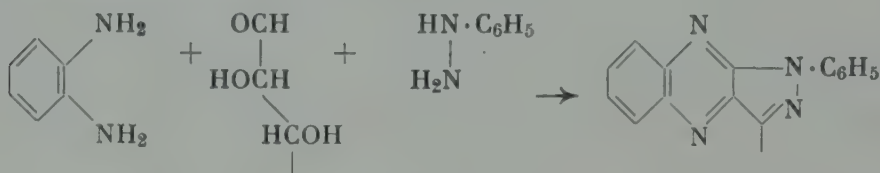
335.



o-(2-Aethoxy-6-methyl-1-naphtoyl)-benzoesäure u. Hydrazinhydrat in Essigsäure 3–4 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4-Oxy-1-(2'-äthoxy-6'-methyl-1'-naphtyl)-phtalazin. A: ca. 100 %. (R. Royer, Ann. chim. [12], **1**, 416 (1946).)

**1-Phenylflavazole zur Charakterisierung von Kohlehydraten**

336.



Maltose, o-Phenylendiamin u. W. mit Phenylhydrazin-hydrochlorid u. Eisessig gemischt u. unter  $\text{CO}_2$  8–12 Stdn. im Oelbad auf 95–105° erhitzt  $\rightarrow$  Maltose-(1-phenylflavazol)-derivat. Roh-A: 55–60 %. (W. B. s. G. Neumüller, Ark. Kemi, **21 A**, Nr. 19 (1946). Methode s. H. Ohle u. a., B. **74**, 13, 279, 398 (1941); **75**, 1536 (1942); **77**, 507 (1944).)

**Malonsäure**

←

**Piperidin-Ringschluß**

s. 2, 671

**Carbonat** $\text{CO}_3^{--}$ **Carbonsäureamide aus Carbonsäuren** $\text{COOH} \rightarrow \text{CONH}_2$ 

s. 2, 393

**Dicyandiamid**

←

337. Isocaprönsäure u. Dicyandiamid 6 Stdn. auf 200–208° erhitzt  $\rightarrow$  Isocapronamid. A: 83,3%. (M. T. Dangyan u. a., Proc. Acad. Sci. Armenian S. S. R., 1945, II. Nr. 4. 107. W. B. s. Proc. Acad. Sci. Armenian S. S. R., 1945, II. Nr. 3. 71 u. Bull. Armenian Branch Acad. Sci. U. S. S. R., 1942, Nr. 9/10, 53; C. A. **40**, 3399.)

**Nitrile aus Carbonsäuren**

338. Eine Mischung von Valeriansäure u. Dicyandiamid innerhalb 5 Stdn. langsam destilliert  $\rightarrow$  Valeronitril. A: 72%. (M. T. Dangyan u. M. A. Oganisyan, Proc. Acad. Sci. Armenian S.S.R., 1945, II. Nr. 2, 41; C. A. 40, 2783, 3.)

*Ammoniumnitrat***Austausch von Sauerstoff gegen Stickstoff**

s. 2, 394

*Stickstoffwasserstoffsäure***Abbau von Carbonsäuren zu Aminen**

s. 1, 338/9

*Phosphazoverbindungen***Subst. Carbonsäureamide aus Carbonsäuren**

339.  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{P}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHC}_6\text{H}_5$

p-Nitrobenzoesäure u. Phenylphosphazoanilid in Toluol unter Rühren 2 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  p-Nitrobenzoesäureanilid. A: 83%. (W. Einzelheiten, Begrenzung der Methode u. B. s. G. W. Grimm, A. Guenther u. J. F. Morgan, Am. Soc. 68, 539 (1946).)

*Phosphorsäure***Nitrile aus Carbonsäuren**

340. Adipinsäure u.  $\text{NH}_3$  in Ggw. von 2–3%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bei 150–210°  $\rightarrow$  Adipinsäurenitril. A: 80–84%. (W. B. s. V. M. Zoroastrova, S. R. Rafikov u. B. A. Arbuzov, Bull. acad. sci. U.d.S.S.R., Classe sci. chim., 1945, 120; C. A. 40, 3402, 9.)

**Skraupsche Chinolin-Synthese**

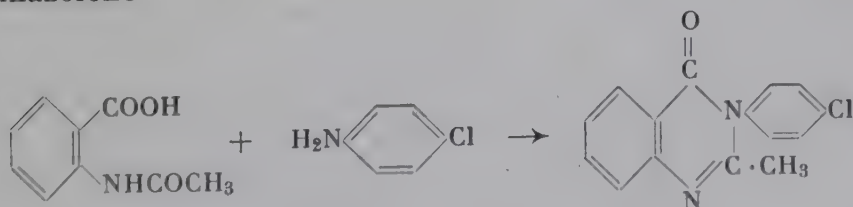
s. 2, 676

**Benzimidazolderivate zur Charakterisierung von Kohlehydraten**

s. 1, 340

*Phosphortrichlorid***4-Chinazolone**

341.



N-Acetylanthranilsäure u. p-Chloranilin in Toluol unter Rühren tropfenweise innerhalb 15 Min. mit  $\text{PCl}_3$  versetzt u. 2 Stdn. unter Rühren u. Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-Methyl-3-p-chlorphenyl-4-chinazolon. A: 69—80%. (W. B. s. H. W. Grimm, A. Guenther u. J. F. Morgan, Am. Soc. 68, 542 (1946).)

*Ammoniumhydrogensulfid*

$(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$

**Austausch von Hydroxyl gegen Aminogruppen unter milden Bedingungen**

$\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2$

**Bucherer-Reaktion**

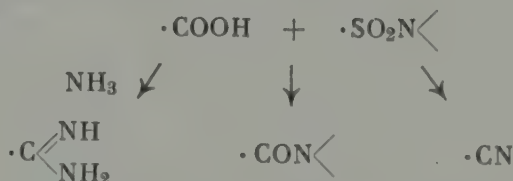
s. 2, 395

*Sulfonamide*

**Amidine, Carbonsäureamide u. Nitrile aus Carbonsäuren**

$\leftarrow$

342.



Bei der Reaktion von Sulfonamiden mit Carbonsäuren können je nach den Reaktionsbedingungen Amidine, Amide oder Nitrile entstehen. — B: p-Carboxyphenyl-methylsulfon u. Benzolsulfonamid  $1\frac{1}{4}$  Stdn. unter Rühren auf  $220\text{--}225^\circ$  erhitzt, hierauf trockenes  $\text{NH}_3$  über die Oberfläche geleitet, bis nichts mehr absorbiert wurde, die Temp. innerhalb 10 Min. auf  $255\text{--}260^\circ$  erhöht u. nach 2 Stdn. aufgearbeitet  $\rightarrow$  p-Amidinophenylmethylsulfon-chlorhydrat. A: 60%. — Benzoessäure u. Benzolsulfondimethylamid auf  $235\text{--}240^\circ$  erhitzt u. nach  $\frac{1}{4}$  Stde. aufgearbeitet  $\rightarrow$  Benzdimethylamid. A: 83%. — 2,4-Dichlorbenzoessäure u. Benzolsulfonamid 2 Stdn. auf  $225^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  2,4-Dichlorphenyleyanid. A: 80,7%. (W. B. s. P. Oxley u. a., Soc. 1946, 763.)

*Schwefeldioxyd*

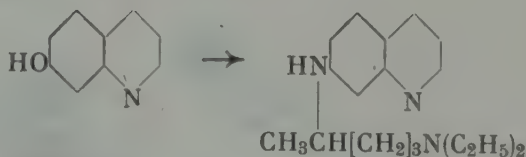
$\text{SO}_2$

**Sek. aus prim. Aminen u. Phenolen**

$\text{OH} \rightarrow \text{NHR}$

**Bucherer-Reaktion**

343.



1-Diäthylamino-4-aminopentan mit 7-Chinolinol in einer wss.  $\text{SO}_2$ -Lsg. bei 100 mm Hg Ueberdruck ca. 40 Stdn. gekocht, bis die sich abscheidende Oelschicht nicht mehr zunahm  $\rightarrow$  4-Diäthylamino-1-



methylbutylamino-7-chinolin. A: 50%. (W. B. s. E. B. Hartshorn u. S. L. Baird, jr., Am. Soc. 68, 1562 (1946). Methode s. Synth. Meth. 1, 341.)

s. a. 1, 341

*Schwefelsäure*

$H_2SO_4$

**Hydrazone**

$CO \rightarrow C : NNHR$

s. 1, 342

**Skraupsche Chinolinsynthese**

○

s. 1, 572

**Pyrimidinring**

s. 1, 344

**Pyrazinring**

**Pterine**

s. 1, 345; 2, 398

*Kupferchromit*

$CuCr_2O_4$

**Piperidin-Ringschluß**

s. 2, 399

*Hydrochloride von org. Basen*

←

**4-Glucosidaminopyrimidine**

←

s. 2, 404

**Amine mit Formaldehyd**

s. 1, 599

**Tetrahydropyridinring**

○

s. 1, 600

**2,3-subst. Chinoline**

s. 1, 620

**Chinoxalinring**

s. 1, 350

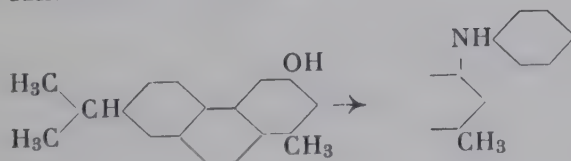
*Jod*

*J*

**Sek. aus prim. Aminen u. Phenolen**

$OH \rightarrow NHR$

344.



3-Retenol, Anilin u. etwas Jod im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 250° erhitzt → Phenyl-3-aminoreten. A: 95%. (W. B. s. K. J. Karrman, Svensk. kem. Tidskr. 58, 92 (1946).)

Salzsäure

HCl

#### 4-Glycosidaminopyrimidine

←

s. 2, 404

#### α-Isonitrosoketone

COC:NOH

s. 1, 783

#### Die Reaktion von Dimethylaminobenzaldehyd mit Aminen

C:N

s. 2, 400

#### Hydrazone

CO → C:NNHR

s. 1, 347/8

#### 2,4-Dinitrophenyl-semicarbazid als Reagens für Oxoverbindungen

CO → C:NNHCONHR

s. 2, 401

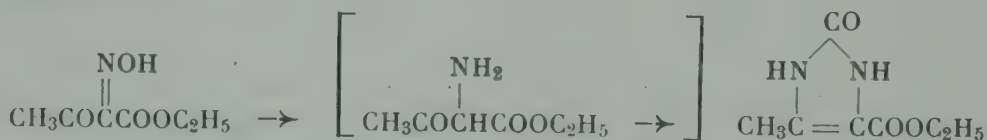
#### Kondensationen mit β-Diketonen Copyrin- und Pyrazol-Ringschluß

○

s. 2, 403

#### Imidazolone

345.



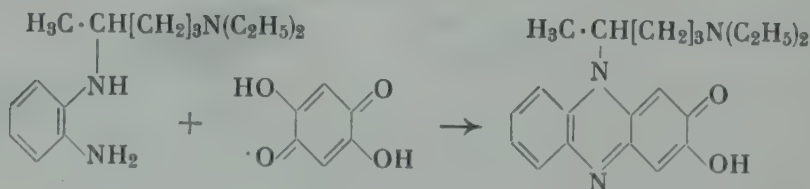
α-Oximino-acetessigsäure-äthylester mit Pd-Kohle in Alk. u. verd. HCl bei 50 at u. 30—50° 20 Min. hydriert, filtriert, 5-n. HCl u. eine wss. Lsg. von K-Cyanat zugegeben → 4-Methyl-5-carbäthoxyimidazol-2. A: 81,5%. (W. B. s. R. Duschinsky u. L. A. Dolan, Am. Soc. 67, 2079 (1945).)

#### Chinoxaline

s. 1, 350

#### Phenazine

346.

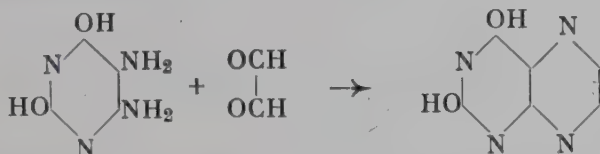


2-Amino-N-(4-diäthylamino-1-methylbutyl)-anilin u. 2,5-Dioxychinon in HCl in verschlossener Flasche geschüttelt u. nach 24-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. aufgearbeitet  $\rightarrow$  2-Keto-3-oxy-9-(4'-diäthylamino-1'-methylbutyl)-phenazin. A: 75%. (W. B. s. R. G. Jones u. H. A. Shonle, Am. Soc. 68, 2246 (1946).)

### Pyrazinring-Synthese

#### Pyrimido[4,5-b]pyrazine

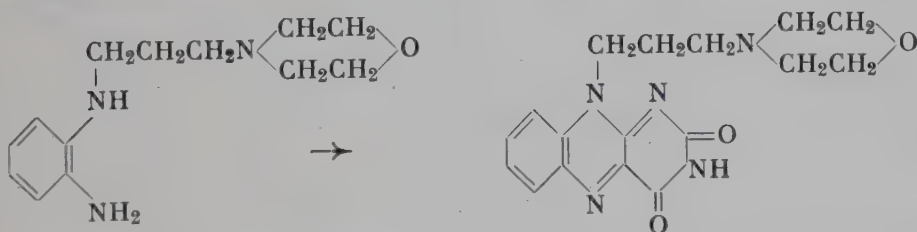
347.



5,6-Diamino-2,4-dioxypyrimidin in 2-n. HCl mit einer wss. Lsg. von Glyoxal-bisulfit versetzt u. 1 Stde. gekocht  $\rightarrow$  2,4-Dioxypyrimido-[4,5-b]pyrazin. A: 87%. (W. B. s. C. K. Cain, M. F. Mallette u. E. C. Taylor, jr., Am. Soc. 68, 1996 (1946); 69, 1814 (1947).)

#### Isoalloxazine

348.

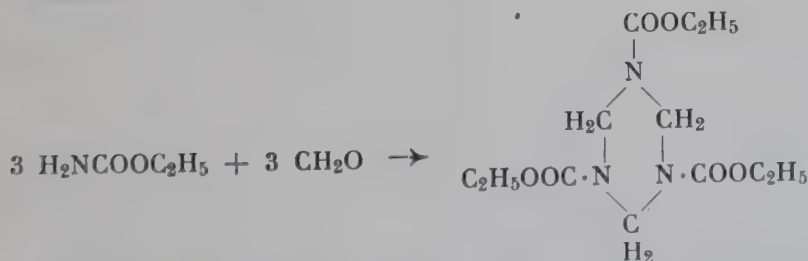


o-(3-Morpholinopropylamino)-anilin mit Alloxan in Methanol-HCl,  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad  $\rightarrow$  10-(3-Morpholinopropyl)-isoalloxazin-hydrochlorid-dihydrat. A: 70%. (W. B. s. R. R. Adams, C. A. Weisel u. H. S. Mosher, Am. Soc. 68, 883 (1946).)

s. a. 2, 402

#### Triazine

349.



Zu Urethan u. Formalin-Lsg. konz. HCl gegeben u. nach Abklingen der ersten Reaktion 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Tri-N-carboäthoxy-trimethylentriamin. A: 95—100%. (C. S. Marvel u. a., Am. Soc. 68, 1681 (1946).)

*Eisen(III)-chlorid**FeCl<sub>3</sub>***Tetrazole aus Ringketonen**

s. 2, 334

*Nickel**Ni***Amine aus Ketonen**CO → CHNH<sub>2</sub>

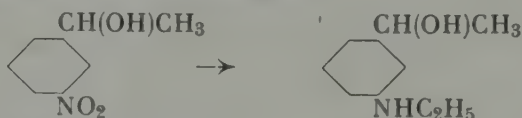
350.



Acetophenon in fl.  $\text{NiH}_3$  mit Raney-Ni bei 150° u. 5000–3500 lb. 4–6 Std. hydriert, bis kein  $\text{H}_2$  mehr absorbiert wird →  $\alpha$ -Phenyläthylamin. A: 44–52%. (W. B. s. J. C. Robinson, jr. u. H. R. Snyder, Org. Synth. 23, 68 (1943).)

**Alkylamine aus Nitroverbindungen** $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NHR}$ 

351.



m-Nitrophenyl-methylcarbinol mit Acetaldehyd u. Raney-Ni in Ggw. von Na-Acetat hydriert → (m-Aethylaminophenyl)-methylcarbinol. A: 73%. (C. S. Marvel u. C. G. Overberger, Am. Soc. 68, 185 (1946). Methode s. Emerson u. Mohrmann, Am. Soc. 62, 69 (1940).)

**Kernhydrierung unter gleichzeitiger Alkylierung  
Hydroindole**

←

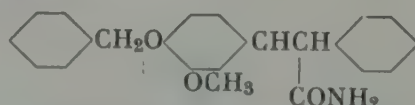
s. 2, 76

*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.**Ueber Halogenverbindungen***Amine** $\text{NH}_2$ 

s. 1, 429

**Carbonsäureamide, auch subst., aus Carbonsäuren**  $\text{COOH} \rightarrow \text{CONH}_2$   
**über Carbonsäurechloride**

352.



Eine Mischung von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(3-methoxy-4-benzyloxy-phenyl)-propionsäure u.  $\text{SOCl}_2$  10 Min. unter Rückfluß gekocht, überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  im Vakuum abdestilliert, den Rückstand in wasserfreiem Dioxan gelöst u. unter kräftigem Rühren in 1 l konz.  $\text{NH}_4\text{OH}$  getropft →  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -(3-methoxy-4-benzyloxy-phenyl)-propionamid. A: 89% (W. B. s. W. D. McPhee u. E. S. Erickson, jr., Am. Soc. 68, 624 (1946).)  
s. a. 1, 352; 2, 122, 405/6; 3, 460



**Amidine** ←

s. 1, 351

**Azaphenoxazine** ○

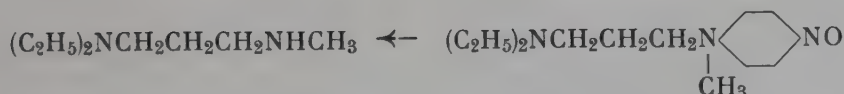
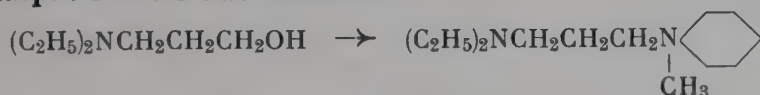
s. 2, 407

*Ueber Stickstoffverbindungen***Prim. Amine aus Aldehyden**

s. 1, 353

**Sek. aliph. Amine aus Alkoholen**

353.



3-Diäthylamino-1-propanol mit  $\text{SOCl}_2$  in Chlf. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, im Vakuum eingedampft u. den Rückstand mit Methylanilin 2 Stdn. im Oelbad auf  $150^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  1-Diäthylamino-3-methylanilinopropan (A: 90%) in HCl bei  $-6^\circ$  innerhalb 5 Stdn. mit 30%ig. wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzt, das dabei entstandene p-Nitroso-derivat mit Ae. extrahiert, den Ae.-Rückstand mit Na-Bisulfid in W. 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt u. hierauf auf dem Wasserbad 15 Min. auf  $76^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  1-Diäthylamino-3-methylaminopropan (A: 65%). (W. B. s. R. Munch, G. T. Thannhauser u. D. L. Cottle, Am. Soc. 68, 1297 (1946). S. a. W. R. Boon, Soc. 1947, 307. Methode s. Braun, Heider u. Müller, B. 51, 737 (1918).)

**Sek. Amine aus Oxoverbindungen** ←  
**über Azomethine**

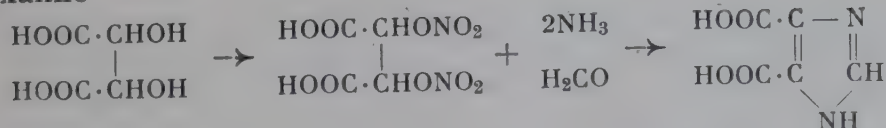
s. 1, 354 (Allgemeine Methode), 355

**4-Monoalkylamino-antipyrine**

s. 1, 356

**Glyoxaline** ○

354.



Pulverisierte d-Weinsäure mit  $\text{HNO}_3$ , hierauf langsam innerhalb 15 Min. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1, 84) bei  $38-43^\circ$  versetzt, 3 Stdn. bei  $20-25^\circ$  stehen gelassen, abgepresst, innerhalb 10 Min. in Eiswasser gelöst, mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, unterhalb  $-5^\circ$  mit konz.  $\text{NH}_3$  innerhalb

3–4 Stdn. versetzt, hierauf unterhalb 2° eine Lsg. von Hexamethylen-tetramin aus Formalin u.  $\text{NH}_3$  innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. zugegeben u. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Imidazol-4,5-dicarbonsäure (Ausg. f. 92). A: 43–48%. (H. R. Snyder, R. G. Handrick u. L. A. Brooks, Org. Synth. 22, 65 (1942).)

## Stickstoff †

NC † N

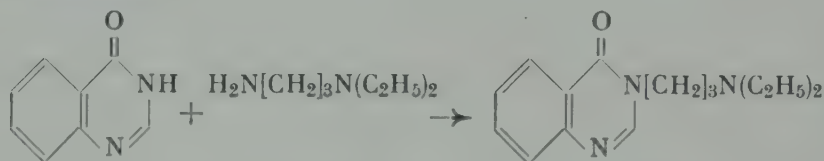
Ohne Hilfsstoffe

o. H.

### 3-subst. 4-Chinazolone

NH  $\rightarrow$  NR

355.



4-Chinazolon u.  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin im Einschlußrohr 24 Stdn. auf 150° erhitzt u. überschüssiges  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin mit  $\text{CS}_2$  als Dithiocarbonat entfernt  $\rightarrow$  3-( $\gamma$ -Diäthylaminopropyl)-4-chinazolon als Diprikat isoliert. A: 74%. (W. B. s. N. J. Leonard u. D. Y. Curtin, J. org. Chem. 11, 341 (1946).)

## Phenylierung von Aminen

s. 2, 408

 $\leftarrow$ 

## Phenylhydrazone aus Azomethinen

s. 1, 357

C : NR  $\rightarrow$  C : NNHR

## Subst. Carbonsäureamide aus Hydraziden über Azide

s. 1, 359

CONHNH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CONHR

## Urethane aus Aziden

s. 1, 358, 389

CON<sub>3</sub>  $\rightarrow$  NHCOOR

## Subst. Iminoester

s. 2, 355



N-Nitro-N'-2,4-dinitrophenylharnstoff  
als Reagens für prim. und sek. Amine  
s. 2, 409

 $\leftarrow$ 

## Azophenine

s. 2, 410

 $\leftarrow$ 

## Chinazoline

s. 1, 312

○

Natriumäthylat

NaOR

**Pyrimidinring**

s. 1, 605

**Harnsäuren**

s. 1, 360

Kaliumcarbonat

 $K_2CO_3$ **Thiazin-Ringschluß**

s. 2, 560

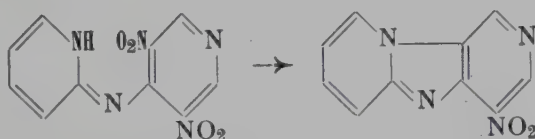
Organische Basen

**Oxindole**

s. 1, 361

**Triazafluorene**

356.



N-(3',5'-Dinitro-4'-pyridyl)-2-aminopyridin u. Chinolin 10 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Nitro-3,9,12-triazafluoren. A: 75%. (W. B. s. V. A. Petrow u. J. Saper, Soc. 1946, 588.)

Silberoxyd

 $Ag_2O$ **Carbonsäureamide** $COCl \rightarrow CH_2CONHR$ **Aufbau um 1 C-Atom**

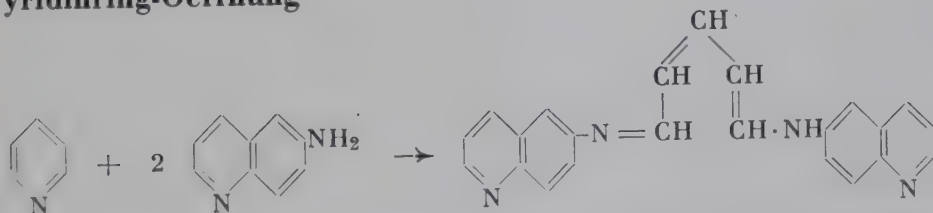
s. 1, 631

Bromcyan

 $BrCN$ **Pyridinring-Oeffnung**

C

357.



Frisch dest. Pyridin u. 6-Aminochinolin mit Bromcyan (CNBr) in Ae. unter Kühlung umgesetzt  $\rightarrow$  N-[5-(6-Chinolylamino)-2,4-pentadienyliden]-6-aminochinolin. A: 75,8%. W. B. s. I. L. Knunyants u. T. Y. Kefeli, J. Gen. Chem. (U.d.S.S.R.), 15, 628 (1945); C. A. 40, 6079, 4 )

*Hydrochloride von org. Basen*

←

**Acylierung von Aminen**NH<sub>2</sub> → NHAc

358. Durch Zusammenschmelzen eines Aminsalzes mit einem geringen Ueberschuß eines Carbonsäureamids kann die Aminogruppe mit guten Ausbeuten in wenigen Min. acyliert werden, ohne daß andere acylierbare Gruppen reagieren. — B:  $\alpha$ -Naphthylamin-hydrochlorid u. Acetamid → N-Acetyl- $\alpha$ -naphthylamin. A: 80%. (W. B. s. A. Galat u. G. Elion, Am. Soc. 65, 1566 (1943).)

*Salzsäure*

HCl

**Chinolinring-Synthese**

○

s. 2, 686

*Nickel*

Ni

**Hydrierende Spaltung von Azofarbstoffen bei gleichzeitiger Benzoylierung**

←

s. 2, 411

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Isoalloxazine, Flavinsynthese**

○

s. 2, 102

**Halogen †**

NC † Hal

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Prim. Amine aus Halogeniden**Hal → NH<sub>2</sub>

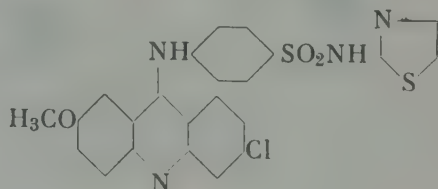
359.  $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

Bromacetal (Darst. s. Org. Synth. 23, 8) in abs. Alk. mit Trocken-eis-Aceton gekühlt, fl. NH<sub>3</sub> zugegeben u. 12 Stdn. bei ca. 2300 lb. unter Schütteln auf 120—130° erhitzt → Aminoacetal. A: 32—39%. — Ebenso: Chloracetal → Aminoacetal. A: 46%. (C. F. H. Allen u. J. H. Clark, Org. Synth. 24, 3 (1944).)  
s. a. 1, 364/5, 429; 2, 361, 412–5

**Sek. aus prim. Aminen**

Cl → NHR

360.





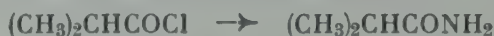


**Hydrazine aus Halogeniden**Hal  $\rightarrow$   $\text{NHNH}_2$ 

s. 1, 368; 3, 68

**Carbonsäureamide aus Carbonsäurechloriden** $\text{COCl} \rightarrow \text{CONH}_2$ 

364.



Isobutyrylchlorid (Darst. s. 473) unter schnellem Rühren zu ca. 28%ig. wss.  $\text{NH}_3$ , das in einer Eis-Salz-Kältemischung steht, so getropft, daß die Temp. nicht über  $15^\circ$  steigt, u. noch 1 Stde. weitergerührt  $\rightarrow$  Isobutyramid (Ausc. f. 405). A: 78—83%. (R. E. Kent u. S. M. McElvain, Org. Synth. 25, 58 (1945). S. a. W. S. Bishop, Org. Synth. 25, 71 (1945).)

s. a. 2, 418/9

**Sulfonsäureacetamide aus Sulfonsäureamiden** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHAc}$ 

s. 2, 420

**Benzoylierung**

s. 1, 447; 2, 421/2

**Methylamide** $\text{COCl} \rightarrow \text{CON} \angle$ 

s. 2, 406

**Carbonsäureanilide**

s. 2, 423

**Diäthylamide**

s. 2, 424

**Gallensäureamide**

s. 2, 425

**Peptide**

s. 2, 426

**Hydroxamsäuren aus Carbonsäurechloriden** $\text{COCl} \rightarrow \text{CONHOH}$ 

s. 2, 478

**Verkürzter Curtiuscher Abbau** $\text{CHCOOH} \rightarrow \text{CHNHCOOCH}_3$ 

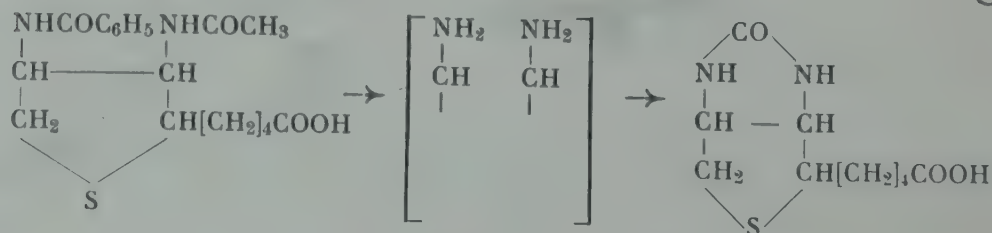
s. 2, 427

**Isothiocyanate aus Aminen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{N} : \text{C} : \text{S}$ 

s. 1, 464

**Thienoimidazole**

365.

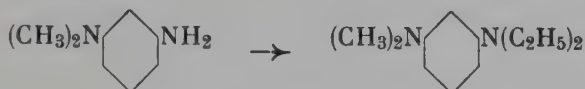


○

d,l-3-Acetamido-4-benzamido-tetrahydro-2-thiophenvaleriansäure mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  in W. 16 Std. im Einschlußrohr auf  $140^\circ$  erhitzt, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, zentrifugiert, das Filtrat konzentriert, mit Na-Carbonat u. anschließend bei  $0^\circ$  mit  $\text{COCl}_2$  behandelt, bis die Lsg. Kongorotsauer ist  $\rightarrow$  d,l-Hexahydro-2-oxo-1-thieno[3,4]-imidazol-4-valeriansäure (d,l-Biotin). A: 89%. (W. B. s. S. A. Harris u. a., Am. Soc. 67, 2096 (1945). S. a. L. C. Cheney u. J. R. Piening, Am. Soc. 67, 2252 (1945).)

**Lithium****Li****Tert. aus prim. Aminen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NR}_2$ 

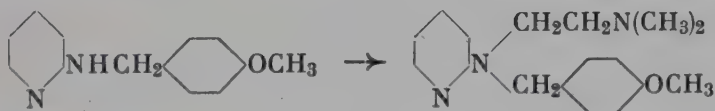
366.



m-N,N-Dimethylaminoanilin in Ae. unter  $\text{N}_2$  wiederholt mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  u. Äthyljodid behandelt  $\rightarrow$  m-N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylphenylen-diamin. A: 71%. — Dieses milde Verfahren scheint zur vollständigen Alkylierung von Aminen allgemein anwendbar zu sein. (H. Gilman, R. H. Kyle u. R. A. Benkeser, Am. Soc. 68, 143 (1946).)

**Lithiumamid** **$\text{LiNH}_2$** **Tert. aus sek. und sek. aus prim. Aminen  
bei N-Heterocyclen** $\leftarrow$ 

367.



Zu einer Suspension von  $\text{LiNH}_2$  u. p-Methoxybenzylaminopyridin in Bzl., die 2 Std. unter Rückfluß gekocht worden war, eine Lsg. von Dimethylaminoäthylchlorid in Bzl. gegeben u.  $6\frac{1}{2}$  Std. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  N,N-Dimethyl-N'-(p-methoxybenzyl)-N'-( $\alpha$ -pyridyl)-äthylen-diamin. A: 81%.

Anstatt  $\text{LiNH}_2$  kann auch  $\text{NaNH}_2$  verwendet werden. Wenn bei der Darst. von sek. Aminen Chlor- oder Brom-hydrate an Stelle der freien Halogenide verwendet werden, muß die doppelte Menge Amid eingesetzt werden. Die besten Ausbeuten an sek. Aminen werden bei Verwendung eines beträchtlichen Ueberschusses an prim. Aminen u. eines kleinen Ueberschusses an Amid u. bei einer Reaktionszeit von ca. 22 Std. erhalten (W. B. s. C. P. Hutter u. a., Am Soc. 68, 1999 (1946).)

**Natronlauge** **$\text{NaOH}$** **Sek. aus prim. Aminen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHR}$ **Alkylierung von Sulfonsäureamiden**

s. 2, 428

**Guanidinopyrimidine**

s. 2, 432

**Sek. u. tert. aus prim. Aminen**

s. 2, 429

**Benzoylierung von Aminocarbonsäuren** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHAc}$ 

s. 2, 430

**Urethane**

←

**Carbobenzoxyderivate von Aminen****Alkylchlorformate**

Eine eisgekühlte Lsg. von  $\text{COCl}_2$  in Toluol unter gelindem Schütteln schnell mit Benzylalkohol versetzt, eine  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Eiskühlung u. weitere 2 Stdn. bei Zimmertemp. stengelassen u. im Vakuum unterhalb  $60^\circ$   $\text{HCl}$ , überschüssiges  $\text{COCl}_2$  u. einen Teil des Toluols entfernt  $\rightarrow$  Benzylchlorformat-Lsg. (A: 91—94%) unter Eiskühlung u. kräftigem Rühren innerhalb 20—25 Min. gleichzeitig mit 4-n.  $\text{NaOH}$  zu einer Lsg. von Glycin in 2-n.  $\text{NaOH}$  gegeben u. 10 Min. weitergerührt  $\rightarrow$  Carbobenzoxyglycin (A: 86—91%). — Entsprechend: Benzylcarbamat. A: 91—94%. — Carbobenzoxyalanin. A: 80—90%. (H. E. Carter, R. L. Frank u. H. W. Johnston, Org. Synth. 23, 13 (1943).)

**Indolizidine**

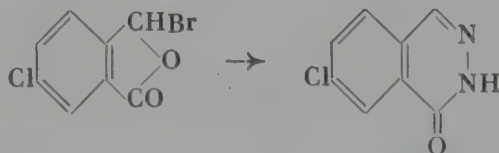
○

s. 2, 431

**Phthalazone aus Halogenphtaliden**

←

369.



3-Brom-6-chlorphtalid in heißem W. gelöst, mit  $\text{NaOH}$ , hierauf mit einer Lsg. von Hydrazinsulfat in wss.  $\text{NaOH}$  versetzt, noch 10—15 Min. gekocht u. bei einem  $p_h$  von wenig über 7 ausgefällt  $\rightarrow$  7-Chlorphtalazon. A: 95%. (W. B. s. W. R. Vaughan u. S. L. Baird, jr., Am. Soc. 68, 1314 (1946). Methode s. S. Gabriel u. A. Neumann, B 26, 521 (1893).)

**Kalilauge****KOH****4-Alkylamino-chinazoline** $\text{Cl} \rightarrow \text{NHR}$ 

s. 3, 388

**Benzoylierung** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHAc}$ 

s. 2, 433



**Piperidine**

s. 2, 474

←

**3-subst. 1-Phenyl-4-oxypyrazole**

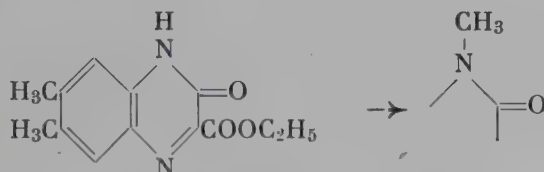
s. 2, 492

○

*Natrium/Alkohol**NaOR***N-Alkylierung**

NH → NR

370.



3,4-Dihydro-3-keto-6,7-dimethyl-2-chinoxalincarbonsäure-äthylester zu einer Lsg. von Na in Alk. gegeben, 15 Min. gerührt, Methyljodid zugesetzt u. ca. 15 Min. unter Rückfluß gekocht → 3,4-Dihydro-3-keto-4,6,7-trimethyl-2-chinoxalincarbonsäureäthylester. A: 94%. (J. W. Wellman u. M. Tishler, Am. Soc. 69, 714 (1947).)

s. a. 3, 320

**Pyrimidin-Ringschluß**

s. 2, 434

○

*Natriumamid**NaNH<sub>2</sub>***Tert. aus sek. und sek. aus prim. Aminen bei N-Heterocyclen**

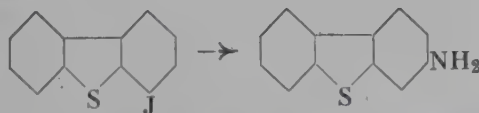
←

s. 2, 435; 3, 367

**m-Amine aus o-Halogeniden unter Umlagerung**

←

371.



Zu NaNH<sub>2</sub>/fl. NH<sub>3</sub> aus fl. NH<sub>3</sub> u. Na in Ggw. von Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> innerhalb 15 Min. 4-Joddibenzothiophen gegeben, 30 Min. gerührt u. restliches NaNH<sub>2</sub> mit NH<sub>4</sub>Cl zersetzt → 3-Aminodibenzothiophen. A: 49,5%. (H. Gilman u. J. F. Nobis, Am. Soc. 67, 1479 (1945). S. a. G. A. Martin, jr., Iowa State Coll. J. Sci. 21, 38 (1946); C. A. 41, 952d).

*Natriumcarbonat**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>***Methylierung von Aminoalkoholen Quartäre Ammoniumsalze**NR<sub>3</sub><sup>+</sup>

s. 2, 437

## Urethane aus Aminen



372.



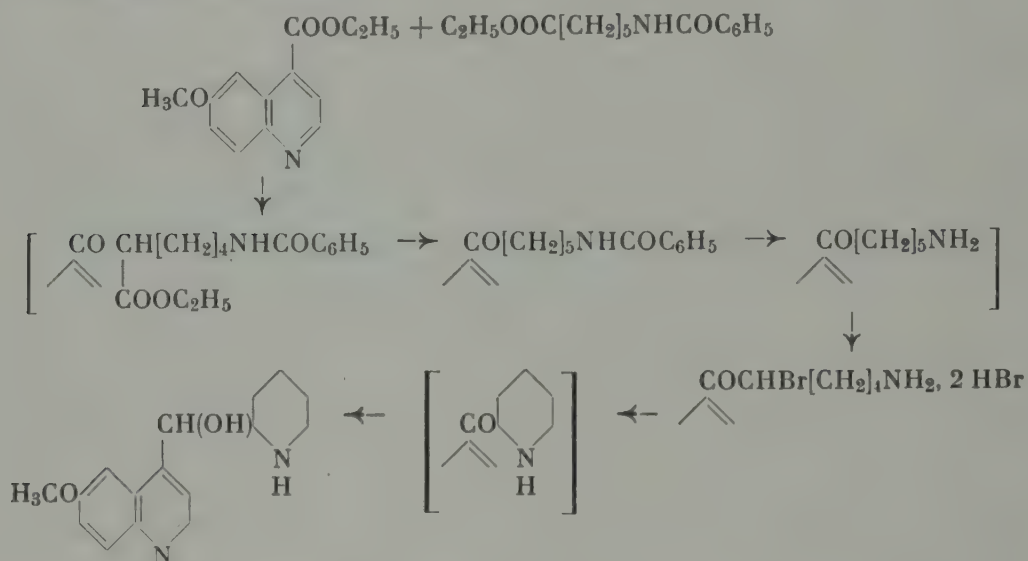
3,3,3-Triphenylpropylamin-hydrochlorid mit Chlorameisensäureäthylester u.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in W. geschüttelt  $\rightarrow$  N-(3,3,3-Triphenylpropyl)-carbaminsäureäthylester. A: fast 100%. (L. Hellermann u. R. L. Garner, Am. Soc. 68, 819 (1946).)

## Piperidinring-Synthese

○

 $\alpha$ -Piperidyl-carbinole

373.



Chininsäureäthylester u.  $\epsilon$ -Benzamidocaprinsäureäthylester in trockenem, thiophenfreiem Bzl. zu  $\text{NaNH}_2$  gegeben, unter Rühren innerhalb ca. 1 Stde. zum Sieden erhitzt, weitere 26 Stdn. unter Rückfluß gekocht, auf ca.  $50^\circ$  abgekühlt, unter kräftigem Schütteln  $\text{HCl}$  zugegeben, unter Rühren gelöst, Bzl. abdestilliert, den Rest 17 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, unterhalb  $25^\circ$  mit wss. 33%ig.  $\text{NaOH}$  alkalisch gemacht, mit  $\text{Chlf.}$  extrahiert, den  $\text{Chlf.}$ -Extrakt seinerseits mit  $\text{HBr}$  extrahiert u. in der Wärme bromiert  $\rightarrow$   $\epsilon$ -Brom- $\epsilon$ -chininyl-n-amylamin-dihydrobromid (A: 34,5%, unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Chininsäureäthylesters 57%) mit Na-Carbonat in Methanol-W. unter  $\text{N}_2$  50 Min. geschüttelt, mit Adams-Pt-Oxyd-Katalysator versetzt u. bei Zimmertemp. u. Atmosphärendruck 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stdn. hydriert  $\rightarrow$  (6-Methoxychinolyl-4)- $\alpha$ -piperidylcarbinol (A: 85—86%). Gesamt-A: 29,4%, unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Chininsäureäthylesters 50,9%. (W. B. s. H. Sargent, Am. Soc. 68, 2688 (1946). S. a. die folgenden Arbeiten bis 68, 2721.)

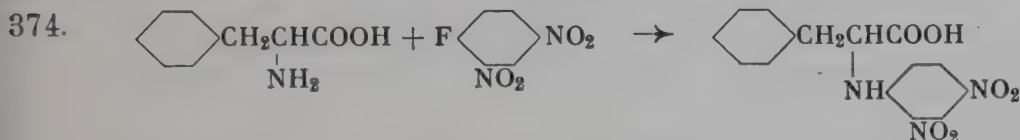
## Isochinolinring-Synthese

s. 2, 438

Natriumhydrogencarbonat

 $\text{NaHCO}_3$ 

Sek. Amine aus Fluoriden

 $\text{F} \rightarrow \text{NHR}$ Derivate von  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren

Die Reaktion von 2,4-Dinitro-fluorbenzol mit Aminogruppen kann zur Identifizierung von Proteinen u. Peptiden verwendet werden. Die entstehenden Derivate sind gegen saure Hydrolyse relativ beständig. — B: 0,2 g l-Phenylalanin,  $\text{NaHCO}_3$  u. 2,4-Dinitrofluorbenzol in W.-Alk. 2 Stdn. bei Zimmertemp. geschüttelt  $\rightarrow$  0,27 g N-2,4-Dinitrophenyl-l-phenylalanin. (W. B. s. F. Sanger, Biochem. J., 39, 507 (1945).)

Kaliumcarbonat

 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 

Tert. aus sek. Aminen

 $\text{R}_2\text{NH} \rightarrow \text{R}_2\text{NR}'$ 

s. 2, 439

Benzoylierung von Aminen

 $\text{N} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$ 

s. 3, 29

Isochinoline

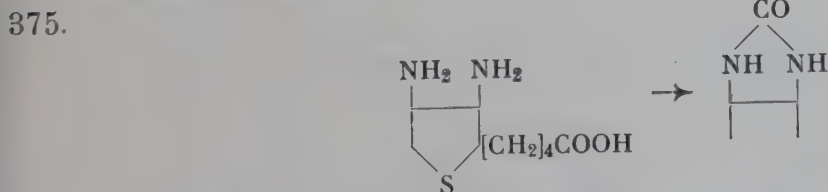
○

s. 1, 369

Acridine

s. 1, 755/6

Imidazolinring



2-( $\delta$ -Carboxybutyl)-3,4-cis-diaminothiophan-sulfat (Darst. s. 409) in 10%igem K-Carbonat unter Schütteln u. Eiskühlung bis zur sauren Reaktion mit  $\text{COCl}_2$  behandelt  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carboxybutyl-5-ketoimidazolido-[4,5,c,cis]thiophan (d,l-Biotin). A: 90%. (W. B. s. B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 186 (1947) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

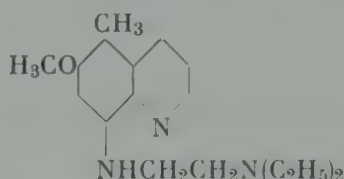
Xanthine-Purine

s. 2, 440

*Natriumacetat* $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ **Sek. aus prim. Aminen u. Halogeniden** $\text{Hal} \rightarrow \text{NHR}$ 

376. 8-Alkylaminoalkyl-aminochinoline aus Alkylaminoalkylhalogeniden wurden a) durch Erhitzen in abs. Alk., b) mit 1 Mol überschüssigem Aminochinolin als Puffer u. dem Salz des Halogenids in W., c) mit Na-Acetat als Puffer u. d) mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u. Zitronensäure als Puffer für ein pH von 4,8 hergestellt. B. s. R. C. Elderfield u. a., Am. Soc. 68, 1524, 1516 (1946).)

377.



5-Methyl-6-methoxy-8-aminochinolin u. Diäthylamino-äthylchlorid-hydrochlorid in W.-Alk.-Dioxan-Aethylenglykol 78 Stdn. im Oelbad auf ca. 120° erhitzt u. während dieser Zeit Na-Acetat-Trihydrat in 4 Portionen zugegeben  $\rightarrow$  5-Methyl-6-methoxy-8-(2'-diäthylamino-äthylamino)-chinolin. A: 40%, unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Ausgangsmaterials 55%. — Ohne Zusatz von Dioxan u. Aethylenglykol betrug die Ausbeute nur 11%. (M. Carmack, L. W. Kissinger u. I. Von, Am. Soc. 68, 1551 (1946).)

*Kaliumacetat* $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ 

s. 2, 436

*Natriumazid* $\text{NaN}_3$ **Azide aus Halogeniden** $\text{J} \rightarrow \text{N}_3$ 

s. 1, 371

**Carbonsäureazide aus Carbonsäurechloriden** $\text{COCl} \rightarrow \text{CON}_3$ 

s. 3, 402

**Isocyanate aus Carbonsäurechloriden  
über Carbonsäureazide**

378.



Zu einer Lsg. von Na-Azid in W. unter gutem Rühren bei 10—15° Lauroylchlorid in Aceton gegeben, nach 1 Stde. die wss. Schicht möglichst vollständig entfernt, bei 60—70° allmählich zu Bzl. gegeben u. nach 1 Stde. aufgearbeitet  $\rightarrow$  Undecylisocyanat. A: 81—86%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 24, 94 (1944).)

*Kaliumsalz* $\text{K}^+$  **$\alpha$ -Aminoketone aus  $\alpha$ -Halogenketonen** $\text{Hal} \rightarrow \text{NH}_2$ 

s. 3, 334



*Diäthylanilin***Benzoylierung** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHAc}$ 

s. 1, 373

*Dimethylanilin u. Pyridin*

←

**Wasserlösliche Derivate von Oxyverbindungen und Aminen**

←

s. 2, 442

*Pyridin* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ **Subst. Hydroxylamine aus Halogeniden**

←

s. 2, 265

**Benzoylierung** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHAc}$ 

s. 1, 374/5

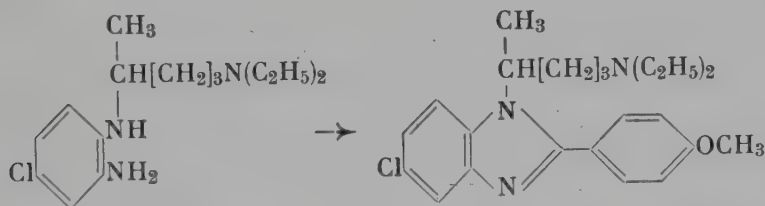
**N,N'-diacylierte Diamine als Carbonsäure-derivate**

s. 2, 441

**N-subst. Benzimidazole**

○

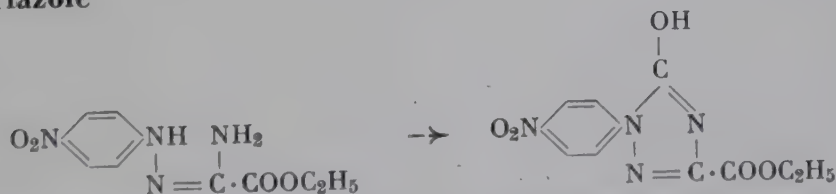
379.



4-(1-Diäthylamino-4-pentylamino)-3-aminochlorbenzol in trockenem Pyridin unter Eiskühlung mit p-Anisoylchlorid versetzt, 1 Stde. bei Zimmertemp. stengelassen u. 12 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  5-Chlor-1-(1-diäthylamino-4-pentyl)-2-p-methoxyphenyl-benzimidazol. A: 94%. (R. L. McKee, M. K. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 68, 1904 (1946).)

**1,2,4-Triazole**

380.



Aethyl- $\alpha$ -amino-glyoxylat-p-nitrophenylhydrazon in Bzl.-Pyridin unter Rühren tropfenweise mit Phosgen in Bzl. versetzt u. 1 Stde. weitergerührt  $\rightarrow$  1-(p-Nitrophenyl)-3-carbäthoxy-5-oxy-1,2,4-triazol. A: 87%. (D. B. Sharp u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 588 (1946).)

*Chinolin*

←

**Carbobenzoxyderivate von Aminen und  
ihre Spaltung**  
s. 2, 443

←

*Kupfer u. -salze mit Alkalicarbonat*

←

**Sek. aus prim. Aminen** $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHR}$ 

s. 1, 376; 2, 310, 444

**Diphenylaminocarbonsäuren****Ullmannsche Reaktion**

s. 2, 445

**Sulfonsäureamide** $\text{Br} \rightarrow \text{NHSO}_2\text{R}$ 

s. 1, 377

*Kupfer u. -salze mit Ammoniak*

←

**Amine**

←

s. 1, 378—81

*Silbernitrit* $\text{AgNO}_2$ **Aliphat. Nitroverbindungen** $\text{J} \rightarrow \text{NO}_2$ 

s. 1, 372

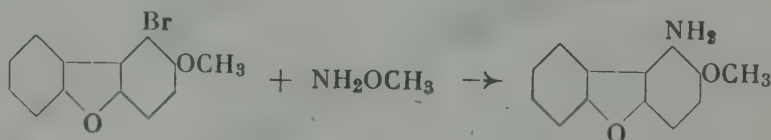
*Magnesium* $\text{Mg}$ **Prim. Amine aus Halogeniden** $\text{Br} \rightarrow \text{NH}_2$ 

381.



Durch Kondensation von 1 Mol O-Methylhydroxylamin mit 2 Mol Alkyl-Mg-chloriden oder besser -bromiden können prim. Amine frei von sek. u. tert. erhalten werden. Jodide sind für die Reaktion nicht geeignet. Die Ausbeuten betragen 40—90%. Bei der Grignardierung von  $\alpha,\omega$ -Halogeniden wurde Ae. mit 0,1% W. verwendet, da sonst reaktionsunfähige Polymere entstanden. — B: Pentamethylenbromid in die Grignard-Verbindung umgesetzt, bei  $-10$  bis  $-15^\circ$  O-Methylhydroxylamin in Ae. allmählich unter Rühren zugegeben, auf Zimmertemp. erwärmen gelassen, 2 Std. unter Rückfluß gekocht u. bei  $0^\circ$  mit 5-n. HCl zersetzt  $\rightarrow$  Cadaverin. A: 68%. (W. B. s. R. Brown u. W. E. Jones, Soc. 1946, 781.)

382.



1-Brom-2-methoxydibenzofuran mit Mg in trockenem Ae.—Bzl. mit etwas Methyljodid als Katalysator umgesetzt u. hierauf innerhalb 10 Min. bei 0° O-Methylhydroxylamin in Ae. zugegeben → 1-Amino-2-methoxydibenzofuran. A: 68%, bezogen auf O-Methylhydroxylamin. (H. Gilman u. S. Avakian, Am. Soc. 68, 580 (1946).)

### Tert. aus sek. Aminen



s. 2, 446

### Zinkchlorid



### Prim. Amine aus Halogeniden



s. 1, 382

### Hexamethylentetramin

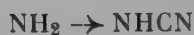


s. 2, 447

### Bromcyan



### Cyanamidverbindungen aus Aminen



383.



Arsanilsäure in NaOH mit Bromcyan, das durch Behandeln einer wss. Lsg. von KCN mit  $Br_2$  bis zur schwachen Gelbfärbung erhalten worden war, unter Kühlung versetzt u. 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen → 4-Cyanamidobenzolarsonsäure. A: 70%. (C. K. Banks, J. Controulis u. W. F. Holcomb, Am. Soc. 68, 2102 (1946).)

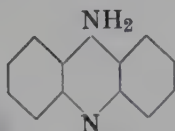
### Phenol



### Prim. Amine aus Halogeniden



384.



Rohes 9-Chloracridin (Darst. s. 737) in Phenol unter Rühren auf 70° erwärmt, ebenfalls unter Rühren  $NH_4$ -Carbonat zugegeben u.  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 120° erhitzt → 9-Aminoacridin. A: 76—85%. (A. Albert u. B. Ritchie, Org. Synth. 22. 5 (1942).)

### 5-Aminoacridine

s. 2, 450/1

### Sek. aus prim. Aminen



s. 1, 383; 3, 386

### 4-Aminochinoline

385. 4-Chlorchinoline, die in 2- oder 3-Stellung subst. sind, brauchen zur vollständigen Reaktion mit prim. Aminen längere Zeit u. höhere

Temp. als diejenigen, die im Bzl.-Ring subst. sind. In einigen Fällen erniedrigt Zufügen von Phenol die Temp. u. Reaktionszeit derart, daß die Kondensation praktisch durchgeführt werden kann. Das Verhältnis Amin:Chinolin war gewöhnlich 2,2:1. Temp. u. Reaktionszeit variierten stark. Amine, die in Nachbarstellung zur prim. Amingruppe keine Verzweigung haben, reagieren leicht u. bei sehr niedriger Temp. — Die Reaktion wurde als beendet angesehen, wenn eine kleine Probe der Mischung in 5%ig.  $\text{HNO}_3$  gelöst bei Zusatz von Na-Acetat klar blieb. B: 4-Chlor-2-phenylchinolin u. 1-Diäthylamino-4-aminopentan 14 Stdn. auf 170—190° erhitzt  $\rightarrow$  4-(4-Diäthylamino-1-methylbutylamino)-2-phenylchinolin. A: 85%. (W. B. s. N. L. Drake u. a., Am. Soc. 68, 1208 (1946) u. w. Contractarbeiten des OSRD.)

### N-subst. 5-Aminoacridine

s. 2, 448/9, 452

Essigsäure

$\text{CH}_3\text{COOH}$

Sek. aus prim. Aminen

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHR}$

s. 1, 384

Chlorhydrate

Isocyanate aus Aminen

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{N}=\text{C}=\text{O}$

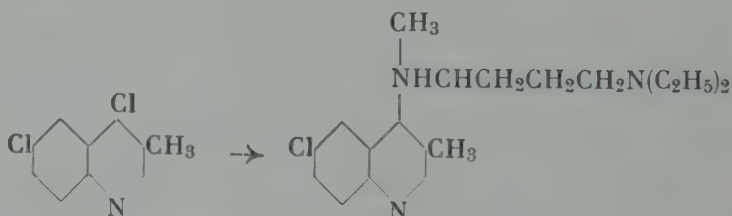
s. 1, 385; s. a. B. Witten u. E. E. Reid, Am. Soc. 69, 2470 (1947).

Alkalijodide

Sek. aus prim. Aminen

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{NHR}$

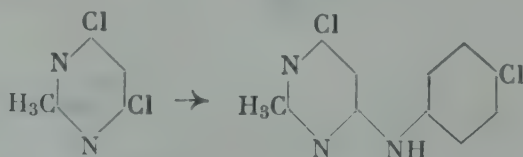
386.



3-Methyl-4-chloroquinoline werden mit Dialkylamino-alkylaminen in Phenol in Ggw. von NaJ 10 oder mehr Stdn. auf 165—175° erhitzt, bis das Ende der Reaktion festgestellt wird. — B: 4,6-Dichlor-3-methylchinolin  $\rightarrow$  6-Chlor-3-methyl-4-(1'-methyl-4'-diäthylaminobutylamino)-chinolin. A: 87%. (W. B. s. E. A. Steck, L. L. Hallock u. A. J. Holland, Am. Soc. 68, 129, 132, 380 (1946).)

### Arylamino-pyrimidine

387.





4,89 g 4,6-Dichlor-2-methylpyrimidin u. p-Chlor-anilin in Eisessig, der mit einem Kristall KJ versetzt war, 20 Stdn. bei 40—50° gerührt, auf Zimmertemp. abgekühlt, wasserfreies Na-Acetat zugefügt u. bis zur klaren Lsg. weitergerührt → 7,3 g 4-Chlor-6-p-chloranilin-2-methyl-pyrimidin. — 5,1 g 2-Chlor-4-p-chloranilin-6-methylpyrimidin mit p-Chloranilin in HCl-W.-Aceton 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 6,1 g 2,4-Di-p-chloranilin-6-methylpyrimidin. (W. B. s. F. R. Basford, F. H. S. Curd u. F. L. Rose, Soc. 1946, 713, 721.)

Jod/Natriumacetat

J/Na(CH<sub>3</sub>COO)

**Tert. Amine**

NH<sub>2</sub> → NR<sub>2</sub>

s. 1, 370

Salzsäure

HCl

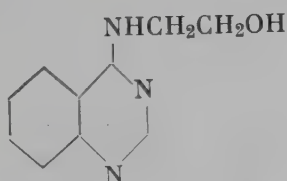
**Arylaminopyrimidine**

Cl → NHR

s. 2, 453

**4-Alkylaminochinazoline**

388.

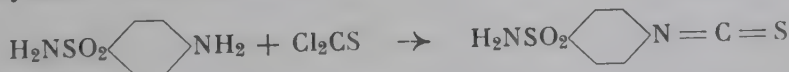


4-Alkylamino-chinazoline lassen sich infolge der Reaktionsfähigkeit des 4-Chloratoms bereits ohne Katalysator in Bzl. oder Alk. herstellen. Zusatz von HCl beschleunigt die Reaktion. In einem Fall war die Umsetzung unvollständig, konnte aber mit KOH durchgeführt werden. — B: 4-Chlorchinazolin u. Aethanolamin in warmem Alk. in Ggw. von etwas konz. HCl einige Stdn. stehengelassen → 4-(β-Oxyäthylamino)-chinazolin. A: 94%. (W. B. s. B. E. Christensen, B. Graham u. A. J. Tomisek, Am. Soc. 68, 1306 (1946).)

**Isothiocyanate aus Aminen**

NH<sub>2</sub> → N = C = S

389.



Zu einer Lsg. von Sulfanilamid in HCl Thiophosgen auf einmal gegeben u. bis zum Verschwinden der roten Farbe gerührt → 4-Isothiocyanatbenzolsulfonamid. A: 89%. (W. B. s. R. L. McKee u. R. W. Bost, Am. Soc. 68, 2506 (1946).)

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

**Gabrielsche Aminsynthese**

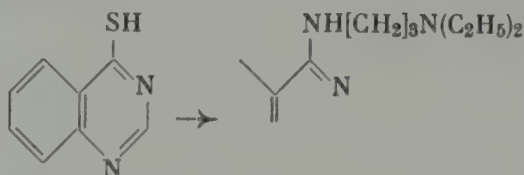
Br → NH<sub>2</sub>

s. 2, 454

**Schwefel †****NC † S***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Sek. Amine aus Mercaptanen**

SH → NHR

390.



4-Mercaptochinazolin u.  $\gamma$ -Diäthylaminopropylamin 20 Min. auf 90 bis 110° erhitzt → 4-( $\gamma$ -Diäthylaminopropylamino)-chinazolin als Pikrat isoliert. A: 80 %. (W. B. s. N. J. Leonard u. D. Y. Curtin, J. org. Chem. **11**, 349 (1946).)

**Sek. Amine aus Thioäthern**

SR → NHR

s. 2, 455

**Guanidine aus Isothioharnstoffen u. Aminen**

←

s. 2, 456

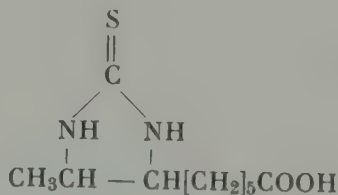
**Sulfanilylguanidine**

s. 2, 457

**Imidazolidinring**

○

391.



7,8-Diaminopelargonsäureäthylester in Methanol mit CS<sub>2</sub> versetzt, durch Erwärmen auf 45—50° den entstehenden H<sub>2</sub>S vollständig ausgetrieben, wobei nach 8 Stdn. noch 50%ig. Methanol zugegeben wurde, abgekühlt, NaOH zugegeben u. durch Stehenlassen über Nacht bei Zimmertemp. verseift → 5-Methyl-2-thio-4-imidazolidinacapsäure. A: 53 %. (G. B. Brown u. V. du Vigneaud, J. biol. Chem. **163**, 761 (1946).)

*Natronlauge**NaOH***Guanidine aus Isothioharnstoffen u. Aminen**

←

392.



Zu S-Aethylthioharnstoff-hydrobromid (Darst. s. 520) unter Kühlung 2-n. NaOH, hierauf eine 80° warme wss. Lsg. von Glycin schnell zu-

gegeben, wenn die Temp. 25° erreicht hat, aus dem Eiswasser genommen, nach ½ Stde. Ae. zugefügt u. über Nacht stehengelassen → Guanidoessigsäure. A: 80—90%. (E. Brand u. F. C. Brand, Org. Synth. 22, 59 (1942).)

*Natrium/Alkohol*

*NaOR*

**α-Ketocarbonsäure-oxime aus  
α-Thioketo-carbonsäuren**  
s. 3, 662

$C:S \rightarrow C:NOH$

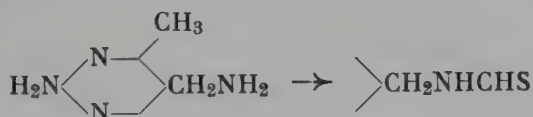
*Kaliumcarbonat*

*K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

**Thioformamide aus Aminen**

$NH_2 \rightarrow NHCHS$

393.



2-Amino-4-methyl-5-aminomethyl-pyrimidin-hydrochlorid in W. unterhalb 15° schnell mit einer wss. Lsg. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt, hierauf sofort mit einer wss. Lsg. von K-Dithioformat u. 4 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt → 2-Amino-4-methyl-5-thioformamidomethyl-pyrimidin. A: 71%. (C. C. Price, N. J. Leonard u. R. H. Reitsem, Am. Soc. 68, 766 (1946).)

*Kupfer*

*Cu*

**Austausch der Sulfogruppe gegen die  
Aminogruppe**  
s. 2, 458

$SO_3H \rightarrow NH_2$

*Ammoniumpolysulfid*

*(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>*

**Carbonsäureamide aus Mercaptanen**

$CH_2SH \rightarrow CONH_2$

394.



2-Phenyläthanthiol u. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 4 Stdn. auf ca. 205° erhitzt → Phenylacetamid. A: 95%. (J. A. King u. F. H. McMillan, Am. Soc. 68, 632 (1946).)

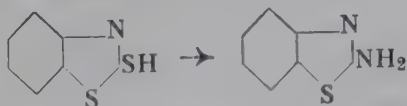
*Ammoniumhydrogensulfat*

*NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>*

**Austausch von Sulfhydryl gegen Aminogruppen**

$SH \rightarrow NH_2$

395.



Eine Mischung von 2-Mercaptobenzthiazol u. NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> in wss. NH<sub>3</sub> im Autoklaven 4 Stdn. auf 150° erhitzt → 2-Aminobenzthiazol. A: 52%. (W. B. s. I. Ubaldini u. A. Fiorenza, G. 76, 215 (1946).)

## Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

## Sek. Amine aus Sulfonamiden

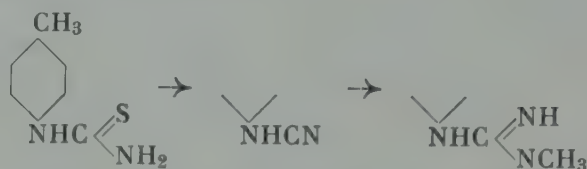
NHSO<sub>2</sub> · → NHR

s. 2, 459

Guanidine aus Isothioharnstoffen  
über Cyanamide

←

396.



p-Tolylthioharnstoff mit CuSO<sub>4</sub> u. KOH in W. 15 Min. gekocht → p-Tolylecyanamid (Roh-A: 91%), davon 6,6 g mit Methylamin-hydrochlorid in Butanol 12 Stdn. gekocht → 7,5 g N-p-Tolyl-N'-methylguanidin-hydrochlorid. (W. B. s. H. King u. I. M. Tonkin, Soc. 1946, 1063.)

## Kohlenstoff †

NC † C

## Ohne Hilfsstoffe

o. H.

## Benzoylierung mit ω-Trichloracetophenon

NH<sub>2</sub> → NHAc

s. 2, 460

OH → OAc

## Säureamide aus Harnstoffen und Säuren

COOH → CONHR

s. 2, 461

Die Spaltung von Hexosen über die  
Tetraoxybutyl-chinoxaline

←

s. 1, 386

## Pyrimidinring-Synthese

○

s. 1, 387

## Natronlauge

NaOH

## Hydrazone aus Diazoniumsalzen

←

α-Ketocarbonsäureester-phenylhydrazone  
aus β-Ketocarbonsäureestern

s. 2, 462, 813

## Natriumamid

NaNH<sub>2</sub>

## Carbonsäureamide aus Phenylketonen

COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> → CONH<sub>2</sub>

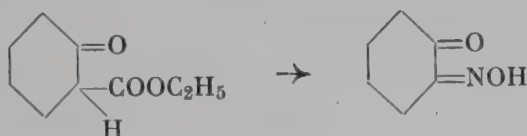
s. 2, 463, 725



Natriumnitrit

NaNO<sub>2</sub> **$\alpha$ -Isonitrosoketone aus  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern** ←

397.



2-Carbäthoxy-cyclohexanon langsam mit wss. NaOH, hierauf mit wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. versetzt, luftdicht verschlossen 48 Std. bei Zimmertemp. geschüttelt, auf 0° abgekühlt, unter Schütteln mit einem kleinen Ueberschuß 6-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt u. nach 30-min. Stehen aufgearbeitet → 1,2-Cyclohexandionmonoxim. Roh-A: 89%. (T. A. Geißman u. M. J. Schlatter, J. org. Chem. 11, 771 (1946).)

Kupfer

Cu

**Sek. Amine aus Acylaminen**

NHAc → NHR

s. 2, 465

Essigsäure

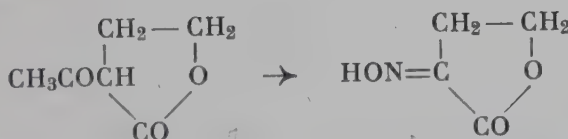
CH<sub>3</sub>COOH**Harnstoffe aus Aziden**2 RCON<sub>3</sub> → CO(NHR)<sub>2</sub>

s. 1, 388

Aethylnitrit

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONO**Oximino-lactone aus Acetyl-lactonen** ←

398.



Acetobutyrolacton mit Aethylnitrit in Methanol in Ggw. einer Spur Säure unter anfänglicher Kühlung mit Eis-Salz-Mischung 15–20 Std. stehengelassen, wobei nach dem Schmelzen der Kältemischung allmählich Zimmertemp. erreicht wird →  $\alpha$ -Oximino- $\gamma$ -butyrolacton. A: 85 bis 91%. (H. R. Snyder u. a., Am. Soc. 64, 2082 (1942).)

Thioharnstoffe

←

**Carbonsäureanilide aus Carbonsäuren**

COOH → CONHR

399. Propionsäure mit symm. Di-o-tolylthioharnstoff einige Std. auf 270° erhitzt → Propionsäure-o-toluidid. A: 92,3%. (W. B. s. M. T. Dangyan, Bull. Armenian Branch Sci. Acad. U.d.S.S.R., 1944, Nr. 4. 3; C. A. 40, 3410, 1.)

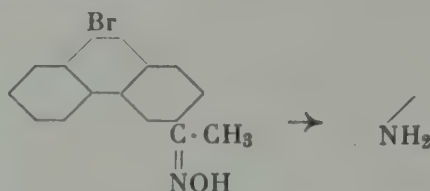
## Phosphorpentachlorid

 $\text{PCl}_5$ 

## Beckmannsche Umlagerung

←

400.



Zu einer Suspension von 3-Acetyl-9-bromphenanthren-oxim in trocknem Bzl.  $\text{PCl}_5$  gegeben, 20 Min. unter Rückfluß gekocht u. das isolierte 3-Acetylamino-9-bromphenanthren durch 24stdg. Kochen unter Rühren u. Rückfluß mit konz.  $\text{HCl}$  in Alk. verseift  $\rightarrow$  3-Amino-9-bromphenanthren. A: 71%. (J. Schultz u. a., J. org. Chem. 11, 307 (1946).)

## Schwefel

S

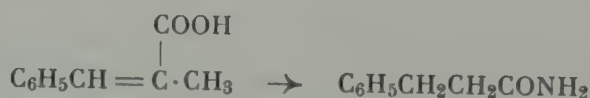
Carbonsäureamide aus  $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren

←

## Abbau um 1 C-Atom

## Willgerodt-Verfahren

401.



$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren geben unter den Bedingungen der Willgerodt-Reaktion unter Decarboxylierung Carbonsäureamide. — B: Eine Mischung von trans- $\alpha$ -Methylzimtsäure, konz. wss.  $\text{NH}_3$ , Schwefel u. Pyridin im Einschlußrohr  $5\frac{1}{2}$  Stdn. auf  $170 \pm 5^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$   $\beta$ -Phenylpropionamid. A: 63%. (W. B. s. C. H. Davis u. M. Carmack, J. org. Chem. 12, 76 (1947).)

## Ueber Zwischenprodukte

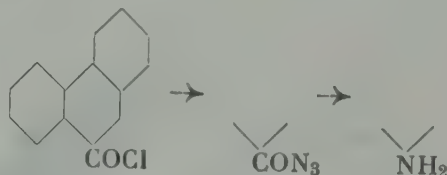
ü. Z.

## Amine aus Carbonsäuren über Carbonsäurechloride und Azide

 $\text{COOH} \rightarrow \text{NH}_2$ 

## Verkürzter Curtiusscher Abbau

402.

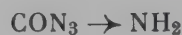


Zu einer Lsg. von  $\text{NaN}_3$  in Dioxan-W. bei  $0-5^\circ$  innerhalb 15 Min. in kleinen Portionen 9-Phenanthroylechlorid gegeben,  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $0-5^\circ$  gerührt, Eiswasser zugegeben u. eine weitere  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt  $\rightarrow$  9-Phenanthroylazid (A: 98%) mit Dioxan versetzt, das mit Na getrocknet worden war, unter gelindem Erwärmen auf  $40-50^\circ$  oder

evtl. unter Kühlen bei mäßiger  $N_2$ -Entwicklung zersetzt, schließlich auf ein Wasserbad gestellt, das allmählich auf  $100^\circ$  erwärmt wurde, die entstandene Isocyanat-Lsg. mit konz. HCl versetzt, 1 Stde. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht u. aufgearbeitet  $\rightarrow$  9-Phenanthrylamin (A: 93%). (M. A. Goldberg, E. P. Ordas u. G. Carsch, Am. Soc. 69, 260 (1947).)

s. a. 1, 390; 2, 466

### Amine aus Aziden über Benzylurethane



s. 1, 358, 389

## Abgabe

### Wasserstoff $\uparrow$



Kupferacetat



N-Alkylbenzimidazole



s. 1, 391

Nitrosobenzol



Indazole aus o-Methylazoverbindungen

s. 2, 467

Salpetersäure



Hantzsche Pyridinringsynthese

s. 1, 542

Kaliumchromat



Acridine aus Acridanen



s. 3, 69

Kaliumhypobromit



Pyrimidinring-Synthese

s. 2, 468; s. a. Soc. 1947, 378

Eisen(III)-chlorid



Acridine aus Acridanen



s. 1, 23, 756; 2, 91/2

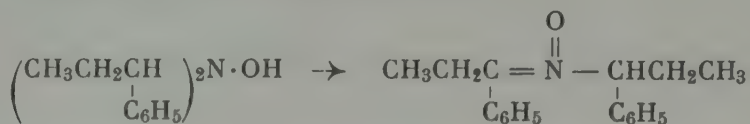
*Kaliumferricyanid, Quecksilberoxyd*

←

**Subst. Oxime aus subst. Hydroxylaminen**

←

403.



N,N-Bis-(1-phenylpropyl)-hydroxylamin mit verschiedenen Oxydationsmitteln, z. B.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in alkal. Lsg. oder mit  $\text{HgO} \rightarrow$  Propiophenon-N-(1-phenylpropyl)-oxim. A: fast 100%. (W. B., auch N-Acyloxime, s. P. Grammaticakis, C. r. 224, 1066 (1947).)

**Sauerstoff**

NC ↑ O

*Natronlauge*

NaOH

**Indoline**

s. 1, 392

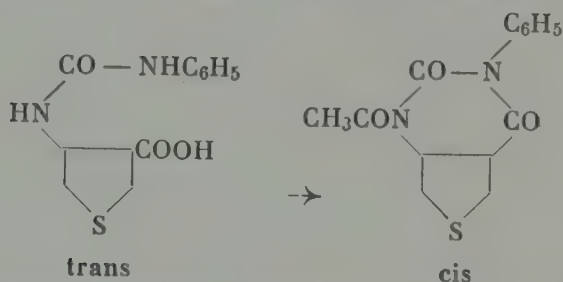
○

**Tetrahydrochinoline**

s. 2, 470

*Natriumacetat*Na(CH<sub>3</sub>COO)**Uracilringschluß unter Konfigurationsänderung**

404.



Eine Mischung von trans-4-Uranilinothiophan-3-carbonsäure (Darst. s. 267), wasserfreies Na-Acetat u. Acetanhydrid 10 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Acetyl-3-phenyl-5,6,8,9-tetrahydrothieno[3,4,e,cis]-uracil. A: 69%. — Der Zusatz von Na-Acetat fördert die Enolisierung. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 174 (1947); s. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

*Acetanhydrid*(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O**Carbonsäuren aus Oximen über Nitrile**

s. 1, 393

CH:NOH  $\rightarrow$  COOH



**Zinn****Sn****Chinoline**

○

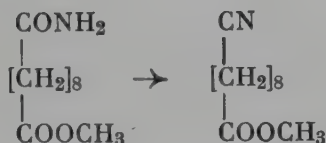
s. 2, 649

**Zinn(II)-chlorid****SnCl<sub>2</sub>****Anthrazoline**

s. 2, 471

**Phosphorpentoxyd****P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>****Nitrile aus Carbonsäureamiden**CONH<sub>2</sub> → CN

405.



Sebacinsäure-methylester-amid in Tetrachloräthan bei 40–50° mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> versetzt, mit einem Glasstab gut verrührt, im Ölbad auf 120° erhitzt, eine zweite Portion P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugegeben u. noch 30 Min. unter gelegentlichem Umrühren auf 145° erhitzt → ω-Cyanpelargonsäuremethylester. A: 69–71%. (W. S. Bishop, Org. Synth. 25, 69 (1945).)

Entsprechend ohne Lösungsmittel: Isobutyramid (Darst. s. NC ↑ Hal.) → Isobutyronitril. A: 69–86%. (R. E. Kent u. S. M. McElvain, Org. Synth. 25, 61 (1945).)

406.



972 g Trichloracetamid mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gut vermischt mittels eines Glascol-Heizmantels elektrisch erhitzt u. destilliert, während nach u. nach weiteres P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugegeben wurde → Trichloracetonitril (Ausg. f. NC ↓ NC). A: 85%. (E. T. McBee, O. R. Pierce u. R. O. Bolt, Ind. Eng. Chem. 39, 391 (1947).)

s. a. 1, 394; 2, 472

**Phosphoroxychlorid****POCl<sub>3</sub>**

407.



2-(m-Carbamylphenylsulfonamido)-pyrimidin mit POCl<sub>3</sub> in Äthylenchlorid 10 Min. unter Rückfluß gekocht → 2-(m-Cyanphenyl-sulfonamido)-pyrimidin. A: 93%. (J. P. English u. a., Am. Soc. 68, 1046 (1946).) Entsprechend: Cyanacetamid 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Malononitril. A: 57–68%. A. R. Surrey, Org. Synth. 25, 63 (1945).)

*Thionylchlorid* $\text{SOCl}_2$ 

s. 1, 395

*Schweflige Säure und Salzsäure* $\text{SO}_2/\text{HCl}$ **Indazolone**

s. 1, 396

*Hydrosulfit oder Eisen(II)-sulfat* $\text{S}_2\text{O}_4^{--}$  o.  $\text{FeSO}_4$ **Indolring-Synthese**

s. 2, 812

*Nickel*

Ni

**Pyrrolring-Synthese**

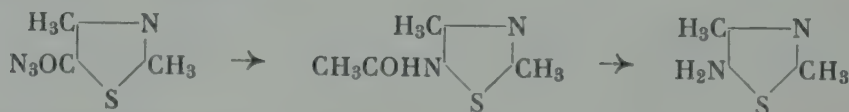
s. 1, 397

**Stickstoff  $\downarrow$** NC  $\uparrow$  N*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Amine aus Aziden über Acylamine** $\text{CON}_3 \rightarrow \text{NH}_2$ **Abbau um 1 C-Atom**

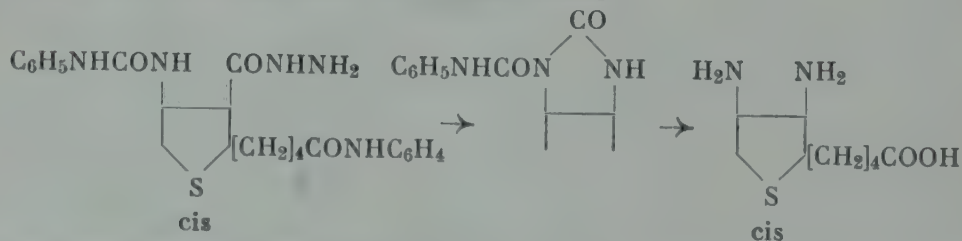
408.



2,4-Dimethyl-5-thiazolcarbonsäureazid in Ae. zu einer Mischung von Acetanhydrid-Essigsäure gegeben, den Ae. entfernt u. den Rückstand bis zum Aufhören der  $\text{N}_2$ -Entwicklung erwärmt  $\rightarrow$  2,4-Dimethyl-5-acetamidothiazol (A: fast 100%) mit W.-Alk.-HCl 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  5-Amino-2,4-dimethylthiazol (A: 92%). (W. B. s. K. Ganapathi u. Alamela Venkataraman, Proc. Indian Acad. Sci., 22A, 343, 359 (1945).)

*Butylnitrit*
**Modifikation des Curtiusschen Abbaus**  
**Imidazolidin-Ringschluß u. -Ringöffnung**

409.



Zu einer heißen Suspension von 2-( $\delta$ -Carbanilidobutyl)-4-uranilinothiophan-3-cis-carboxyhydrazid (Darst. s. 265) in trockenem Butanol

eine Lsg. von HCl in Butanol, hierauf Butylnitrit unter Umschwenken gegeben u. 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carbanilidobutyl)-5-keto-6-carbanilido-imidazolido[4,5,c,cis]thiophan (A: 55%) mit Ba(OH)<sub>2</sub> in Methanol-W. im Einschlußrohr 45 Std. bei 160° geschüttelt u. als Sulfat isoliert  $\rightarrow$  2-( $\delta$ -Carboxybutyl (-3,4,cis-diaminothiophansulfat (Ausg. f. 375). (A: 83%). — Bei der Diazotierung in der üblichen Weise mit NaNO<sub>2</sub> blieb der größte Teil des Hydrazids unverändert. — (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 186 (1947); s. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

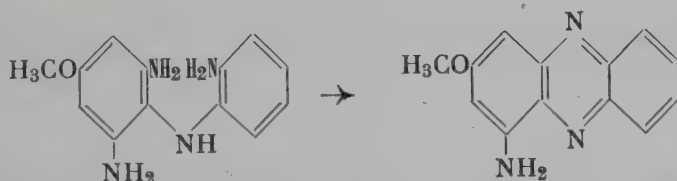
Eisen(III)-chlorid

FeCl<sub>3</sub>

## Phenazine

○

410.



2,6,2'-Triamino-4-methoxydiphenylamin in verd. HCl gelöst, mit überschüssiger wss. FeCl<sub>3</sub>-Lsg. versetzt u. über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  1-Amino-3-methoxyphenazin. A: fast 100%. (W. B. s. R. C. Elderfield, W. J. Gensler u. O. Birstein, J. org. Chem. 11, 812 (1946).)

## Halogen $\uparrow$

NC  $\uparrow$  Hal

Natronlauge

NaOH

## Nitriloxysäure aus Hydroxamsäurechloriden

$\leftarrow$

411.



Zu einer Suspension von Benzohydroxamsäurechlorid in Eiswasser unter Kühlung mit Eis-Kochsalz portionsweise 14%ig. wss. NaOH gegeben u. einige Min. geschüttelt  $\rightarrow$  Benzonitriloxysäure (Ausg. f. 582). A: 90%. (A. Quilico u. G. Speroni, G. 76, 148 (1946).)

## Pyrrolidine

s. 2, 473

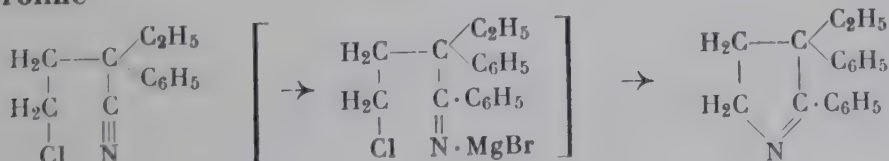
○

Ammoniak

NH<sub>3</sub>

## Pyrroline

412.



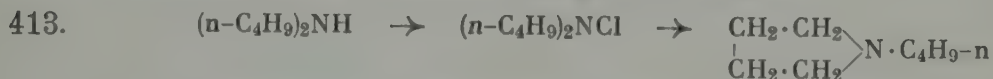
Zu einer Phenyl-Mg-bromid-Lsg. aus Mg u. Brombenzol in trockenem Ae.  $\gamma$ -Chlor- $\alpha$ -äthyl- $\alpha$ -phenylbutyronitril, ebenfalls in trockenem Ae. langsam zugegeben, im ganzen 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, vorsichtig zu fl.  $\text{NH}_3$  gegeben u. unter gelegentlichem Schütteln 24 Stdn. stehen gelassen, bis das  $\text{NH}_3$  verdampft war  $\rightarrow$  2,3-Diphenyl-3-äthyl- $\Delta^1$ -pyrrolin. A: 70%. (W. B. s. J. V. Murray, u. J. B. Cloke, Am. Soc. 68, 126 (1946).)

Schwefelsäure

$\text{H}_2\text{SO}_4$

**Pyrrolidine**

**Austausch von N-Wasserstoff gegen N-Halogen**



In Di-n-butylamin, Ligroin u. 3-n. NaOH Chlor unter 100—150 mm Ueberdruck, Eiskühlung u. Schütteln eingeleitet, bis sich die nichtwäßrige Schicht gelbgrün färbt, die Ligroin-Schicht abgetrennt, gewaschen, das entstandene Chloramin mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgezogen, diese Lsg. innerhalb 30—40 Min. bei 90—100° zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben u. aufgearbeitet, wobei das restliche Ausgangsmaterial nach Hinsberg mit Benzolsulfonylchlorid als Di-n-butyl-benzolsulfonamid abgetrennt wird  $\rightarrow$  1-n-Butylpyrrolidin. A: 70—80%. — Die Methode ist allgemein anwendbar. (G. H. Coleman, G. Nichols u. T. F. Martens, Org. Synth. 25, 14 (1945).)

**Schwefel ↑**

NC ↑ S

Organische Basen

**Purine aus Pyrimidinen**

s. 1, 398

←

○

Kupfersulfat

$\text{CuSO}_4$

**Cyanamide aus Isothioharnstoffen**

s. 3, 396

$\text{NHCSNH}_2 \rightarrow \text{NHCN}$

Schwefelsäure

$\text{H}_2\text{SO}_4$

**Chinolin-Ringschluß**

s. 1, 400

○

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

**Allgemeine Methode zur Darstellung von Alkylisothiocyanaten**

s. 1, 401

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{N} : \text{C} : \text{S}$



**Kohlenstoff  $\downarrow$** NC  $\uparrow$  C*Kaliumhydroxyd*

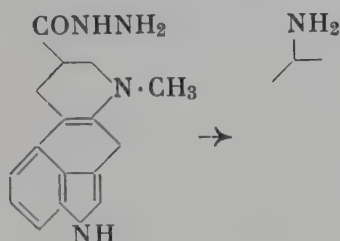
KOH

**Piperidine** $\leftarrow$ 

s. 2, 474

*Natriumnitrit* $\text{NaNO}_2$ **Vereinfachter Curtiuscher Abbau  
Amine aus Hydraziden** $\text{CONHNH}_2 \rightarrow \text{NH}_2$ 

414.



Bei gewissen Verbindungen läßt sich das Azid-Hydrochlorid in einfacher Weise direkt in das Amin überführen. — B: 2,82 g d-Lysergsäurehydrazid in 0,1-n. HCl bei 0° mit einer  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. versetzt u. hierauf innerhalb 2—3 Min. unter gutem Rühren ebenfalls bei 0° 0,1-n. HCl eingetropft  $\rightarrow$  2,5 g d-Lysergsäureazid-hydrochlorid, davon 2 g mit kochender 0,2-n. HCl übergossen u. noch 2 Min. leicht gekocht  $\rightarrow$  (+)-6-Methyl-8-amino-ergolen u. seine Isoverbindung (Roh-A: 90%). (W. B. s. A. Hofmann, *Helv.* 30, 44 (1947).)

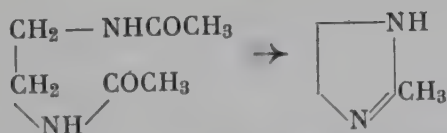
*Magnesium*

Mg

**Imidazoline**

○

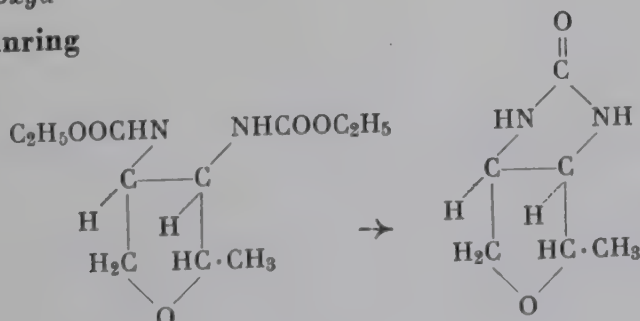
415.



sym-Diacetyläthylendiamin u. Mg-Pulver im Metallbad auf 310—315° erhitzt  $\rightarrow$  2-Methylimidazolin. A: 94%. (J. A. King u. F. H. McMillan, *Am. Soc.* 68, 1774 (1946).)

*Bariumhydroxyd* $\text{Ba(OH)}_2$ **Imidazolidinring**

416.



Eine Mischung von cis-3,4-Diaminocarbäthoxy-2-methyl-tetrahydrofuran u. wss. Ba(OH)<sub>2</sub>-Lsg. 2 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt und hierauf durch die heiße Lsg. 30 Min. einen langsamen CO<sub>2</sub>-Strom geleitet → Hexahydro-2-oxo-4-methyl-1-furo[3,4]imidazol. A: 71,4%. (K. Hofmann u. A. Bridgwater, Am. Soc. 67, 1165 (1945); w. B. s. 67, 1459 (1945).)

Acetanhydrid

(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O

Nitrile aus  $\alpha$ -Ketocarbonsäure-oximen

←

s. 3, 662

Butylnitrit

←

Imidazolidinring-Oeffnung

C

s. 3, 409

Alkalihypohalogenite

←

Hofmannscher Abbau

CONH<sub>2</sub> → NH<sub>2</sub>

s. 2, 464, 475/6

Platin

Pt

Azafluorene

O

s. 2, 477

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

Amine aus Hydroxamsäuren

CONHOH → NH<sub>2</sub>

Lossensche Umlagerung

s. 2, 478

## Herstellung der Hal—Hal-Bindung

### Aufnahme

Anlagerung an Halogen

HalHal  $\downarrow$  Hal

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Jodid-dichloride aus Jodiden

J → JCl<sub>2</sub>

417.



Jodbenzol in trockenem Chlf. vor Licht geschützt unter Kühlung mit Eis-Kochsalz u. Lichtschutz mit trockenem  $\text{Cl}_2$  ca. 3 Stdn. behandelt, bis es nicht mehr absorbiert wird  $\rightarrow$  Jodbenzol-dichlorid (Ausg. f. 103/4). A: 87—94%. (H. J. Lucas u. E. R. Kennedy, Org. Synth. 22, 69 (1942).)

## Herstellung der Hal—S-Bindung

### Austausch

#### Wasserstoff $\uparrow$



Chlor

Cl

#### Sulfonsäurechloride aus Mercaptanen



418.  $\epsilon$ -Mercaptocaprinsäure mit Cl in Eisessig bei 15° gesättigt, 3 Stdn. stehengelassen u. den Eisessig im Vakuum entfernt  $\rightarrow$   $\epsilon$ -Chlorsulfonylcaprinsäure. A: 80%. — In wss. Lsg. entsteht 70% Di-( $\epsilon$ -carboxypentyl)sulfid. (G. Ivanovics u. L. Vargha, H. 281, 156 (1944).)

#### Sauerstoff $\uparrow$



Phosphorpentachlorid

$\text{PCl}_5$

#### Sulfonsäurechloride

$\text{SO}_2\text{Cl}$

s. 1, 402; 2, 479

#### Cyansulfonylchloride aus Sulfonamidocarbonsäuren

s. 2, 480

#### Schwefel $\uparrow$



Chlor

$\text{Cl}_2$

#### Thiohalogenide aus Di- und Polysulfiden

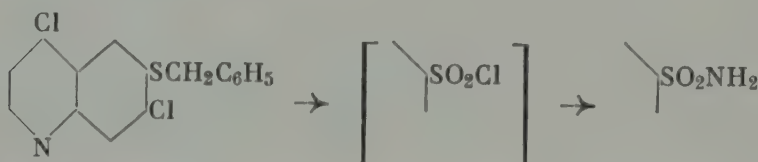
$\leftarrow$

419.  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SCl}$

In eine Lösung von Bis-(2-chloräthyl)-disulfid in trockenem  $\text{CCl}_4$  unter gutem Rühren  $\text{Cl}_2$  so eingeleitet, daß die Temp. nicht über 10° steigt  $\rightarrow$  2-Chloräthylthiochlorid (Ausg. f. 497). A: 57—79%. (W. B. s. R. C. Fuson u. a., J. org. Chem. 11, 469, 499 (1946).)

**Kohlenstoff †****HalS † C***Chlor**Cl***Sulfonsäureamide aus Thioäthern  
über Sulfonsäurechloride**SR → SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>

420.



In eine Suspension von 6-Benzylthio-4,7-dichlorchinolin in Eisessig, der etwas W. enthält, unterhalb 30° Cl<sub>2</sub> bis zur klaren Lsg. einge-  
leitet, 15 Min. stehengelassen, mit Eiswasser verdünnt, das ausge-  
fallene Sulfonylchlorid filtriert, gewaschen, in Aceton suspendiert  
u. mit NH<sub>3</sub>-Gas gesättigt → 4,7-Dichlor-6-chinolinsulfonamid. A:  
67%. (W. B. s. R. H. Baker, R. M. Dodson u. B. Riegel, Am. Soc.  
68, 2636 (1946).)

**Herstellung der Hal—U-Bindung****Austausch****Sauerstoff †****HalÜ † O***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Aminodialkylphosphonate aus Trialkylphosphiten  
über Dialkyljodphosphonate**

←

s. 2, 481

*Chinolinphosphat*

←

**Austausch von Alkoxy gegen Halogen bei Silanen**

←

421.



Dimethyldi-n-butoxysilan u. Benzoylchlorid in Ggw. von Chinolin-  
phosphat 10 Stdn. destilliert → Dimethyldichlorsilan. A: 80%. (R. O.  
Sauer, Am. Soc. 68, 138 (1946).)



**Halogen †****HalÜ † Hal***Ammoniumfluorid* $\text{NH}_4\text{F}$ **Fluor- aus Chlor-arsinen** $\text{Cl} \rightarrow \text{F}$ 

422.



Wasserfreies  $\text{NH}_4$ -Fluorid setzt sich mit Chlorarsinen bei 80—100° glatt u. quantitativ um, während  $\text{SbF}_3$ , auch in Ggw. eines Katalysators, u.  $\text{ZnF}_2$  bei 100° nicht reagieren. B: Methylchlorarsin mit 3 Mol gut im Vakuumexsikkator getrocknetem  $\text{NH}_4$ -Fluorid unter Feuchtigkeitsausschluß 2—3 Stdn. bei 70—90° destilliert → Methyl-difluorarsin. A: 90—95%. (W. B. s. L. H. Long, H. J. Emeléus u. H. V. A. Briscoe, Soc. 1946, 1123.)

**Kohlenstoff****HalÜ † C***Quecksilberchlorid* $\text{HgCl}_2$ **Organo-Zinnverbindungen**

←

423.



Tetramethyl-Zinn mit der 3fachen Menge  $\text{HgCl}_2$  umgesetzt → Dimethyl-Zn-dichlorid. A: 86%. —  $\text{HgCl}_2$  spaltet Tetraalkyl-Zinn leichter als  $\text{HCl}$ , wobei der kleinste Rest abgespalten wird. (W. B. s. Z. M. Manulkin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 235 (1946).)

*Zinn(IV)-chlorid* $\text{SnCl}_4$ 

424.



Tetra-p-anisyl-zinn u. trockenes  $\text{SnCl}_4$  im Einschlußrohr 15 Min. auf 80—145°, 2 Stdn. auf 145—160° u. schließlich 1 Stde. auf 160 bis 185° erhitzt → Di-p-anisylzinn-dichlorid. A: 87%. (W. B. s. T. V. Talalaeva, N. A. Saitseva u. K. A. Kotscheschkov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 901 (1946).)

**Herstellung der Hal—C-Bindung****Aufnahme****Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff****HalC ↓ OC***Bromwasserstoff* $\text{HBr}$ **Pyranring-Oeffnung**

C

s. 3, 676

**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff** HalC  $\downarrow$  NC*Ohne Hilfsstoffe* o. H.**Carbamylfluoride** NHCOF

s. 2, 482

**Anlagerung an Kohlenstoff** HalC  $\downarrow$  CC*Ohne Hilfsstoffe* o. H.**Fluoride aus Aethylenderivaten, gleichzeitig Austausch von Chlor gegen Fluor**  $\leftarrow$ 

s. 3, 481

**Chloride aus Aethylenderivaten** C : C  $\rightarrow$  CHCCI

s. 2, 760

 $\beta$ -Halogenacetale aus  
 $\alpha, \beta$ -Aethylenaldehyden

s. 1, 483

**Bromide aus Aethylenderivaten** C : C  $\rightarrow$  CHCBr

s. 1, 403/4; 2, 484

**Jodide aus Aethylenderivaten, gleichzeitig Austausch von Hydroxyl gegen Jod** C : C  $\rightarrow$  CHCJ

s. 2, 486

**Dibromide aus Aethylenderivaten** C : C  $\rightarrow$  CBrCBr

s. 3, 3

**Chlornitroverbindungen** C : C  $\rightarrow$  CCICNO<sub>2</sub>

s. 1, 289

**Kupferchlorid** CuCl<sub>2</sub>**Anlagerung von Chlorwasserstoff** C : C  $\rightarrow$  CH : CCl**an die Kohlenstoff-Dreifachbindung**

s. 1, 406

**Quecksilberoxyd** HgO **$\alpha$ -Alkoxyhalogenide aus Aethylenderivaten** C : C  $\rightarrow$  C(OR)CHal425. ClCH = CHCH = CH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  ClCH = CHCH(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>J1-Chlorbutadien, Methanol u. HgO in Ggw. von etwas Hydrochinon langsam mit Jod behandelt  $\rightarrow$  1-Chlor-4-jod-3-methoxy-1-buten. A: 75%. (A. A. Petrov u. N. P. Sopov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 15, 981 (1945); C. A. 40, 6406, 7.)



*Alkylhypochlorit**RCIO***Chlorhydrine aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow C(OH)CCl$ 

s. 2, 488

*Sulfurylchlorid**SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>***1,2-Dichloride aus Aethylenderivaten** $C : C \rightarrow CCl \cdot CCl$ 

429.



Methallylchlorid unter gelindem Erwärmen mit Sulfurylchlorid versetzt u. bis zum Aufhören der SO<sub>2</sub>-Entwicklung weitererhitzt → 1,2,3-Trichlor-2-methylpropan. A: 83%. (A. Mooradian u. J. B. Cloke, Am. Soc. 68, 785 (1946).)

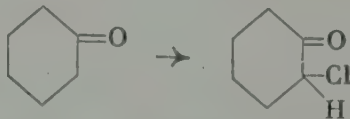
**Austausch****Wasserstoff ↑****HalC ↑ H***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Chlorierung** $H \rightarrow Cl$ 

430.



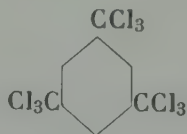
In Acetophenon u. Eisessig unterhalb 60° u. innerhalb ca. 5 Stdn. Cl<sub>2</sub> bis zur Gelbfärbung eingeleitet → Dichloracetophenon (Ausg. f. OC ↑ Hal. 204). Roh-A: 90–97%. (J. G. Aston, J. D. Newkirk, D. M. Jenkins u. J. Dorsky, Org. Synth. 23, 48 (1943).)

431.



In Cyclohexanon u. W. unter Kühlung etwas mehr als 3 Mol Cl<sub>2</sub> ca. 45 Min. lang so eingeleitet, daß es absorbiert wird → 2-Chlorcyclohexanon. A: 61–66%. (M. S. Newman, M. D. Farbman u. H. Hipsher, Org. Synth. 25, 22 (1945).)

432.



Mesitylen u. CCl<sub>4</sub> auf 80° erhitzt, unter Belichtung mit einer 150-Watt-Lampe 48 Stdn. Cl<sub>2</sub> eingeleitet u. überschüssiges Cl<sub>2</sub> u. HCl



mit Luft ausgetrieben  $\rightarrow$  1,3,5-Tris-(trichlormethyl)-benzol. A: 98%. (W. B. s. E. T. McBee u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 393 (1947) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

s. a. 1, 411

### Chlorierung in der Gasphase

s. 1, 408

### Bromierung

s. 3, 154

s. a. 1, 645; 2, 489/90

H  $\rightarrow$  Br

### Fluorbromide



Alkylfluoride werden mit  $\text{Br}_2$  bei  $600^\circ$  durch ein mit kleinen Glasrohrstückchen gefülltes Glasrohr geleitet. — B: Trifluormethan  $\rightarrow$  Trifluorbrommethan. A: 90%. (W. B. s. T. J. Brice, W. H. Pearlson u. J. H. Simons, Am. Soc. 68, 968 (1946).)

### $\alpha$ -Halogendicarbonsäureester aus Dicarbonsäuren

s. 1, 409

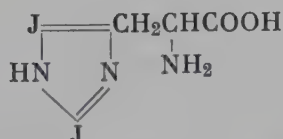
### Aldehyde aus Kohlenwasserstoffen über Alkylbromide

s. 1, 410, 418

### Jodierung

H  $\rightarrow$  J

434.



1-Histidin-monohydrochlorid in 0,5-n. NaOH gelöst, mit Hexan versetzt, bei  $10^\circ$  unter kräftigem Rühren innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. eine 0,1-n.-Lsg. von Jod in Hexan zugegeben, eine weitere  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt, mit HCl angesäuert, das entstandene Jodid mit  $\text{KJO}_3$  unter gutem Rühren in Jod umgesetzt u. dieses mit Hexan extrahiert  $\rightarrow$  2,5-Dijodhistidin. Roh-A: 94%. — Das entstandene Jodion wurde entfernt, weil es die Löslichkeit des Reaktionsprodukts in W. erhöht. (W. B. s. K. J. Brunings, Am. Soc. 69, 205 (1947).)

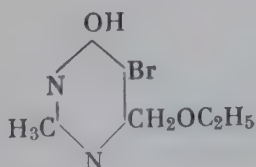
### Natriumcarbonat

$\text{Na}_2\text{CO}_3$

### Bromierung

H  $\rightarrow$  Br

435.



Eine Suspension von 6,8 g 2-Methyl-4-oxy-6-äthoxymethylpyrimidin in wss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. unter Rühren tropfenweise mit  $\text{Br}_2$  versetzt, hierauf mit Na-Bisulfit entfärbt u. aufgekocht  $\rightarrow$  6,7 g 2-Methyl-4-oxy-5-brom-6-äthoxymethylpyrimidin. — In alkal. Lsg. wird die  $\beta$ -Stellung des Rings für elektrophile Reagenzien aktiviert. (G. E. McCasland u. a., Am. Soc. 68, 2390 (1946).)

*Natrium-hydrogen-carbonat*

$\text{NaHCO}_3$

**Jodierung**

$\text{H} \rightarrow \text{J}$

s. 1, 412

*Natriumacetat*

$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$

**Bromierung**

$\text{H} \rightarrow \text{Br}$

s. 3, 155

*Silberfluorid-Kupfer*

$\text{AgF}_2\text{—Cu}$

**Fluorierung**

$\text{H} \rightarrow \text{F}$

436.



Kohlenwasserstoff-Dampf u. Fluor werden mit  $\text{N}_2$  verdünnt in einem auf  $140\text{--}325^\circ$  erhitzten Reaktionsrohr, das mit Cu-Spänen oder -Band, mit einer dünnen  $\text{AgF}_2$ -Schicht bedeckt, gefüllt ist, langsam gemischt. B: Trifluormethylbenzol bei  $200^\circ \rightarrow$  Perfluortoluol. A: ca. 85%. (W. B. s. G. H. Cady u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 290 (1947). S. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

*Quecksilber(II)-acetat*

$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

**Jodierung**

$\text{H} \rightarrow \text{J}$

s. 1, 668

*Calciumcarbonat*

$\text{CaCO}_3$

s. 1, 419

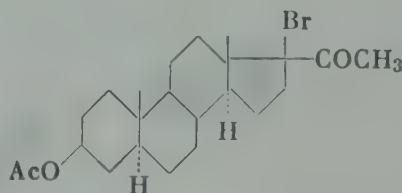
*Aluminiumchlorid*

$\text{AlCl}_3$

**Bromierung**

$\text{H} \rightarrow \text{Br}$

437.



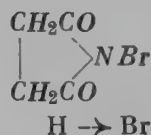
30 g  $3\beta$ -Acetoxy-20-oxo-5- $\alpha$ -pregnan in Eisessig unter Zusatz von etwas HBr u. einigen Körnchen  $\text{AlCl}_3$  tropfenweise mit einer Lsg. von  $\text{Br}_2$  in Eisessig versetzt  $\rightarrow$  33,5 g rohes  $3\beta$ -Acetoxy-17-brom-20-oxo-5- $\alpha$ -pregnan. (P. A. Plattner u. a., Helv. 30, 385 (1947).)

*Eisessig* $\text{CH}_3\text{COOH}$ **Chlorierung** $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ 

s. 3, 430

**Bromierung** $\text{H} \rightarrow \text{Br}$ 

s. 1, 415

*N-Bromsuccinimid* $\text{H} \rightarrow \text{Br}$ **Die Bromierung von Aethylenderivaten  
in der Allylstellung**

s. 1, 413; 2, 491

**Synthese von 1-Phenyl-4-oxypyrazolen**

s. 2, 492

*Bromphtalimid* $\leftarrow$ **Bromierung**

438. Verfahren: Man kocht mit Bromphtalimid in Bzl. unter Rückfluß, oder man läßt die Reaktion unter ihrer selbsterzeugten Wärme vor sich gehen. B: Toluol  $\rightarrow$  Benzylbromid. A: 80%. — Phenol  $\rightarrow$  Tribromphenol. A: 85%. (W. B. s. N. I. Putokhin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.); C. A. 40, 3741, 2.)

*Phosphor**P*

s. 1, 451

*Phosphortrichlorid* $\text{PCl}_3$ 

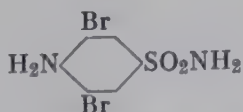
s. 1, 416

*Phosphorpentachlorid* $\text{PCl}_5$ **Chlorierung** $\text{H} \rightarrow \text{Cl}$ 

439. 7-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren langsam unter Rühren mit  $\text{PCl}_5$  bei  $80^\circ$  versetzt, wobei die Temp. allmählich auf  $135^\circ$  erhöht wurde u. 30 Min. bei dieser Temp. weitergerührt  $\rightarrow$  7-Methoxy-8-chlor-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren. A: 80%. (W. B. s. S. M. Kupchan u. R. C. Elderfield, J. org. Chem. 11, 136 (1946).)

*Wasserstoffperoxyd* $\text{H}_2\text{O}_2$ **Halogenierung** $\text{H} \rightarrow \text{Hal}$ 

440.



Eine Lsg. von Sulfanilamid in HBr auf  $70\text{--}75^\circ$  erwärmt, unter gutem Rühren ohne weiteres Erwärmen 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugefügt u. nach 30 Min. filtriert  $\rightarrow$  3,5-Dibromsulfanilamid (Ausz. f. 71). A: 90–94%. Ent-

sprechend: 3,5-Dichlorsulfanilamid. A: 65–71%. (M. K. Seikel, Org. Synth. 24, 47 (1944); s. a. N. J. Leonard, D. Y. Curtin u. K. M. Beck, Am. Soc. 69, 2459 (1947).)

**Sulfurylchlorid**

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$

**Chlorierung**

H  $\rightarrow$  Cl

s. 1, 417

**Sulfurylchlorid u. J**

$\text{SO}_2\text{Cl}_2$  u. J

441.



$\epsilon$ -Benzoylaminocaprinsäure u. ein wenig fein pulverisiertes Jod in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  1–1½ Stdn. auf 60–65° erwärmt u. während der nächsten 1–1½ Stdn. allmählich zum Sieden erhitzt  $\rightarrow$   $\epsilon$ -Benzoylamino- $\alpha$ -chlorcapronsäure. Roh-A: 96–97,5%. (A. Galat, Am. Soc. 69, 86 (1947).)

s. a. 3, 443

**Sulfurylchlorid u. Benzoylperoxyd**

**Silane**

442.



Mit Benzoylperoxyd aktiviertes  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ist ein gutes Chlorierungsmittel für aliphatische Verbindungen. Die Anwendung dieser Methode auf Organo-silicium-Verbindungen gibt ausgezeichnete Ausbeuten an monochlorierten Produkten u. ist besser als die photochemische Chlorierung. Methyltrichlorsilane konnten mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  nicht chloriert werden. — B: Benzyltrichlorsilan nach 10stdg. Kochen unter Rückfluß  $\rightarrow$   $\alpha$ -Chlorbenzyltrichlorsilan. A: 90%. (W. B. s. L. H. Sommer, F. C. Whitmore u. a., Am. Soc. 68, 485, 488 (1946). Methode s. Kharasch u. Brown, Am. Soc. 61, 2142 (1939); 62, 926 (1940).)

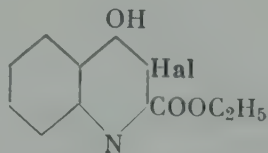
**Jod**

J

**Halogenierung**

H  $\rightarrow$  Hal

443.



**4-Oxychinaldinsäureäthylester**

u.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Eisessig-Acetanhydrid in Ggw. von etwas Jod 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  3-Chlor-4-oxychinaldinsäureäthylester. Roh-A: 93%.

u.  $\text{Br}_2$  in Eisessig in Ggw. v. etwas Jod 10 Min. auf d. Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  3-Brom-4-oxychinaldinsäureäthylester. Roh-Ausbeute: 95%.

u. JCl in Eisessig auf 80° erhitzt  $\rightarrow$  3-Jod-4-oxychinaldinsäureäthylester. Roh-Ausbeute: 94%.

(W. B. s. A. R. Surrey u. R. A. Cutler, Am. Soc. 68, 2570 (1946).)



*Bromjod**BrJ***Bromierung**H  $\rightarrow$  Br

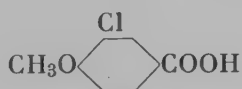
444. 1-Methoxynaphtalin mit BrJ aus Jod u. Brom in Chlf.  $\rightarrow$  4-Brom-1-methoxynaphtalin. A: 75%. (E. C. Spaeth, T. A. Geißman u. T. L. Jacobs, J. org. Chem. 11, 399 (1946). Methode s. W. Militzer, Am. Soc. 60, 256 (1938).)

*Chlorjod**ClJ***Jodierung**H  $\rightarrow$  J

s. 1, 419; 2, 493; 3, 443

*Natriumhypochlorit**NaClO***Kernchlorierung**H  $\rightarrow$  Cl

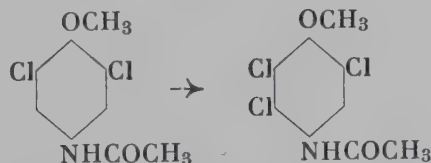
445.



In Benzolkerne kann Chlor mittels wss. Na-Hypochlorit-Lsg. eingeführt werden, u. es entstehen — wenn die Orientierung günstig ist — mit guten Ausbeuten Monochloride. — B: Anissäure mit NaClO in wss. NaOH 1 Stde. bei 20° unter gelegentlichem Rühren stehengelassen  $\rightarrow$  3-Chloranissäure. A: 80%. (W. B. s. C. Y. Hopkins u. M. J. Chisholm, Can. J. Research 24 B, 208 (1946).)

*Kaliumchlorat**KClO<sub>3</sub>*

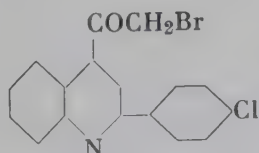
446.



Unter die Oberfläche einer Suspension von 4-Methoxy-3,5-dichloroacetanilid in konz. HCl innerhalb 1 Stde. unter Rühren bei 0° eine wss. KClO<sub>3</sub>-Lsg. getropft u. 30 Min. weitergerührt  $\rightarrow$  4-Methoxy-2,3,5-trichloroacetanilid. A: 88%. (C. de Traz, Helv. 30, 232 (1947).)

*Natriumbromat**NaBrO<sub>3</sub>***Bromierung**H  $\rightarrow$  Br

447.



2-p-Chlorphenyl-4-acetochinolin u. Na-Bromat in Eisessig unter kräftigem Rühren u. langsamem Erwärmen auf 100° tropfenweise mit 48%ig. HBr versetzt  $\rightarrow$  2-p-Chlorphenyl-4-bromacetochinolin-hydro-

bromid. A: 95,3%. (W. B. s. S. Winstein u. a., Am. Soc. 68, 1831 (1946).)

*Kaliumjodat*

$KJO_3$

**Jodierung**

H  $\rightarrow$  J

s. 1, 419

*Mineralsäuren*

**Halogenierung von Heterocyclen**

H  $\rightarrow$  Hal

448. Im allgemeinen war die direkte Halogenierung vorteilhafter als die Ring-Synthese aus Halogenverbindungen. — B: 2-Aminothiazol in 1:1 HCl ca. 20 Min. mit  $Cl_2$  behandelt  $\rightarrow$  2-Amino-5-chlorthiazol. A: 42%. — 2-Aminopyridin in 20 %ig.  $H_2SO_4$  bei 25° chloriert  $\rightarrow$  2-Amino-5-chlorpyridin. A: 54%. Die Chlorierung in  $H_2SO_4$  war günstiger als in Alk. (W. B. s. J. P. English u. a., Am. Soc. 68, 453 (1946).)

*Bromwasserstoff*

$HBr$

**Bromierung**

H  $\rightarrow$  Br

s. 3, 373

**Abbau von Methylketonen  
um 2 C-Atome**

s. 2, 494

*Eisen*

$Fe$

**Austausch von Alkyl und Wasserstoff  
gegen Brom**

$\leftarrow$

s. 3, 490

*Kobaltfluorid*

$CoF_3$

**Fluorierung**

H  $\rightarrow$  F

449. Kohlenwasserstoffe werden in der Dampfphase unter Beimischung von  $N_2$  zur Verdünnung bei 150–300° mit  $CoF_3$  fluoriert. — B: Bis-(tri-fluormethyl)-benzol  $\rightarrow$  Perfluordimethylcyclohexan. A: 88%. (W. B. s. R. D. Fowler u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 292 (1947). S. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

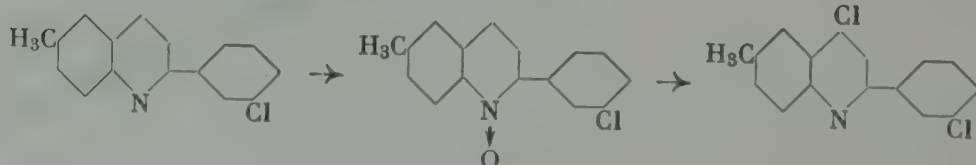
*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Chlorierung über N-Oxyde**

H  $\rightarrow$  Cl

450.



2-(3'-Chlorphenyl)-6-methylchinolin mit Benzopersäure in Chlf. 10 Tage im Eisschrank stengelassen  $\rightarrow$  2-(3'-Chlorphenyl)-6-methylchinolin-N-oxyd (A: 76%) mit  $\text{POCl}_3 \rightarrow$  2-(3'-Chlorphenyl)-4-chlor-6-methylchinolin (A: 78%). (H. Gilman, R. V. Christian u. S. M. Spatz, Am. Soc. 68, 979 (1946).)

### Bromierung von Aethylenderivaten

s. 3, 711

H  $\rightarrow$  Br

### $\alpha$ -Brom- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäureester aus $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren

451.



Eine Mischung von Pimelinsäure, Chlf. u.  $\text{SOCl}_2$  40 Min. u. nach Zugabe von  $\text{Br}_2$  2—3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis das Brom reagiert hat, unter Rühren oder Schütteln vorsichtig tropfenweise so mit Methanol versetzt, daß die Lsg. lebhaft siedet, u. noch 15 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Brompimelinsäuredimethylester. A: 77% unter Berücksichtigung des als Nebenprodukt erhaltenen Pimelinsäureesters. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 167 (1947).)

### Sauerstoff $\nabla$

HalC  $\nabla$  O

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

### Chloride aus Alkoholen

OH  $\rightarrow$  Cl

s. 1, 421

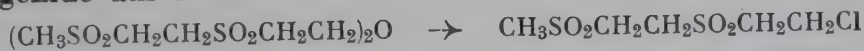
### bei gleichzeitiger Umlagerung

s. 2, 495

### Halogenide aus Aethern

OR  $\rightarrow$  Hal

452.

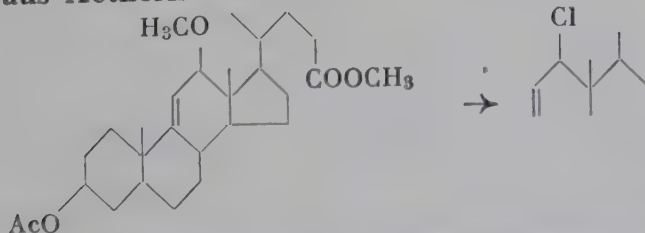


2,2'-Di-(2-methylsulfonyläthylsulfonyl)-diäthyläther mit Eisessig-konz. HCl 4 Stdn. im Einschlußrohr auf  $200^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  2-Chlor-2'-methylsulfonyl-diäthylsulfon. A: 80%. (Entsprechend mit HBr u. HJ s. R. Brown u. R. C. G. Moggridge, Soc. 1946, 816.)

### Chloride aus Aethern

OR  $\rightarrow$  Cl

453.



3( $\alpha$ )-Acetoxy-12-methoxy- $\Delta^{9,11}$ -cholensäure-methylester in trockenem alkohol-freiem Chlf. unter Eiskühlung innerhalb 35 Min. mit trockenem

HCl-Gas gesättigt u. nach weiteren 25 Min. aufgearbeitet  $\rightarrow$  3( $\alpha$ )-Acetoxy-12-chlor- $\Delta^{9,11}$ -cholensäuremethylester. Roh-A: 92%. (V. R. Mattox u. a., J. biol. Chem. **164**, 580 (1946).)

### Bromide aus Alkoholen

OH  $\rightarrow$  Br

s. 1, 489; 2, 726; s. a. W. M. Pearlman, Am. Soc. **70**, 871 (1948)

### Allgemeine Methode bei aliphat. Verbindungen

s. 1, 420

### Bromide und Aether aus Alkoholen

#### Furanringschluß

s. 2, 496

### Bromide aus Alkoholen und Aethern

OR  $\rightarrow$  Br

s. 2, 497

### Bromide aus Aethern

s. 2, 498

### Bromide aus Acetaten

OAc  $\rightarrow$  Br

s. 2, 499/500

### Jodide aus Aethern

OR  $\rightarrow$  J

s. 2, 501

### Natriumacetat/Thionylchlorid

Na(CH<sub>3</sub>COO)/SOCl<sub>2</sub>

### Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren

COOH  $\rightarrow$  COCl

454. p-Phenylazobenzoesäure (Darst. s. 252) u. wasserfreies Na-Carbonat mit SOCl<sub>2</sub> 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht u. überschüssiges SOCl<sub>2</sub> abdestilliert  $\rightarrow$  p-Phenylazobenzoylchlorid. A: 89%. (G. H. Coleman u. a., Org. Synth. **25**, 87 (1945).)

### Natriumjodid

NaJ

### Jodide aus p-Toluolsulfonsäureestern

OTs  $\rightarrow$  J

455. Es wurde gefunden, daß die Reaktionsfähigkeit von p-Toluolsulfonsäureestern gegenüber NaJ in Aceton derjenigen der entsprechenden Chloride gegenüber demselben Reagens entspricht. (R. S. Tipson, M. A. Clapp u. L. H. Cretcher, J. org. Chem. **12**, 133 (1947).) s. a. 2, 505

### Austausch der Hydroxylgruppe gegen Jod über die Tosylverbindung

s. 1, 422; 2, 121

### Kaliumhydrogenfluorid

KHF<sub>2</sub>

### Carbonsäurefluoride

COF



456. Buttersäureanhydrid u.  $\text{KHF}_2$  langsam auf  $180^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  Butyrylfluorid. A: 86%. (W. B. s. A. I. Maschentsev, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 15, 915 (1945); C. A. 40, 6443, 6.)

*Dimethylanilin/Phosphoroxychlorid*

←

**Chloride aus Oxyverbindungen**

OH  $\rightarrow$  Cl

457. 16 g  $\text{NH}_4$ -2,6-dichlor-8-oxypurin mit  $\text{POCl}_3$  u. Dimethylanilin unter Wasserausschluß u. Rückfluß  $4\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht u. als Ammoniumsalz isoliert  $\rightarrow$  14,5 g  $\text{NH}_4$ -2,6,8-Trichlorpurin. (J. Davoll, B. Lythgoe u. A. R. Todd, Soc. 1946, 833.)  
s. a. 2, 502

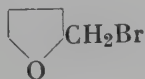
*Pyridin/Phosphortribromid*

 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{PBr}_3$ 

**Bromide aus Oxyverbindungen**

OH  $\rightarrow$  Br

458.



Zu  $\text{PBr}_3$  in trockenem Pyridin bei  $-5$  bis  $-3^\circ$  innerhalb 4 Stdn. eine Mischung von Tetrahydrofurfurylalkohol u. trockenem Pyridin gegeben, 1 Stde. weitergerührt, auf Zimmertemp. erwärmt u. noch 24—48 Stdn. stengelassen  $\rightarrow$  Tetrahydrofurfurylbromid. A: 53 bis 61%. (L. H. Smith, Org. Synth. 23, 88 (1943).)

*Pyridin/Thionylchlorid*

 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}/\text{SOCl}_2$ 

**Chloride aus Oxyverbindungen**

OH  $\rightarrow$  Cl

459. Tetrahydrofurfurylalkohol in Pyridin unter schnellem Rühren u. Eiskühlung unterhalb  $60^\circ$  tropfenweise mit  $\text{SOCl}_2$  versetzt, hierauf das Kühlbad entfernt u. 3—4 Stdn. weitergerührt  $\rightarrow$  Tetrahydrofurfurylchlorid (Ausg. f. 2). A: 73—75%. (L. A. Brooks u. H. R. Snyder, Org. Synth. 25, 84 (1945).)  
s. a. 1, 437; 2, 503/4

**Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**

COOH  $\rightarrow$  COCl

s. 1, 626

**Carbonsäureamide u. -ester aus Carbonsäuren über Carbonsäurechloride**

460. Derivate von Säuren, die gegen Hitze oder überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  nicht beständig sind, lassen sich nach folgendem Verfahren gewinnen: Die Säure wird mit genau 1 Äquivalent  $\text{SOCl}_2$  in 1 Äquivalent Pyridin 1 Stde. bei  $15$ — $20^\circ$  stengelassen u. hierauf ein Alkohol oder Amin in 1 Äquivalent Pyridin unter Rühren zur Mischung mit 1 Äquivalent Säurechlorid getropft. — B: Cyclohexyl-hydrogen-phthalat  $\rightarrow$  Cyclohexylphthalanilat. A: 80%. (J. P. E. Human u. J. A. Mills, Nature 158, 877 (1946).)



**Acetobromzucker**

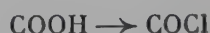
s. 1, 427

*Phosgen***Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**

s. 2, 506; 3, 469

*Acetylchlorid***Chloride aus Oxyverbindungen**

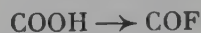
s. 3, 695

*Oxalylchlorid***Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**

s. 2, 507

*Benzoylchlorid***Flüchtige Carbonsäurechloride**

s. 2, 508

*Benzoylfluorid***Flüchtige Carbonsäurefluoride**

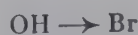
463. Carbonsäuren werden zu heißem Benzoylfluorid gegeben und die flüchtigen Carbonsäurefluoride anschließend destilliert. — B: Propionsäurefluorid. A: 81%. (W. B. s. A. I. Maschentsev, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 203 (1946); C. A. 41, 706 f.)

*Phosphor***Austausch von Hydroxyl gegen Jod**

s. 1, 426, 437

*Phosphor(III)-halogenide***Austausch von Hydroxyl gegen Halogen****Waldensche Umkehrung**

464. Um die optisch-aktiven Verbindungen möglichst rein zu erhalten, ist das verwendete  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$  oder  $\text{PJ}_3$  von äquimolekularen Mengen auf 60% zu vermindern. Bei der Umsetzung soll der Alkohol immer im Ueberschuß vorhanden sein u. das Halogenierungsmittel soll nur tropfenweise bei tiefer Temp. unter Schütteln zugegeben werden. — B: 1-Methylpropylcarbinol u.  $\text{PBr}_3 \rightarrow$  d-2-Pentylbromid. (H. Brauns, R. 65, 799 (1946).)

**Austausch von Hydroxyl gegen Brom**

465.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

**Halogenide aus Alkoholen**

$\beta$ -Aethoxyäthylalkohol unter Rühren innerhalb 1½–2 Stdn. mit  $\text{PBr}_3$  versetzt, wobei man die Temp. bis zu gelindem Sieden steigen läßt  $\rightarrow$   $\beta$ -Aethoxyäthylbromid (Ausg. f. 682). A: 65–66%. (G. C. Harrison u. H. Diehl, Org. Synth. 23, 32 (1943).)

s. a. 1, 437; 2, 515

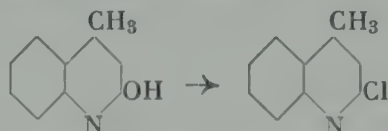
**Austausch von sek. u. tert. Hydroxyl**

466. 2-Methyl-2,4-pentandiol unterhalb  $-15^\circ$  unter kräftigem Rühren innerhalb 4 Stdn. tropfenweise mit  $\text{PBr}_3$  versetzt, ohne Rühren innerhalb 2 Tagen auf Zimmertemp. erwärmen u. noch 1–3 Tage stehengelassen  $\rightarrow$  2-Methyl-2,4-dibrompentan (Ausg. f. 756). A: 90%.

Durch das Arbeiten bei tiefer Temp. werden  $\text{HBr}$ -Verluste vermieden. (W. B. s. J. D. Bartleson, R. E. Burk u. H. P. Lankelma, Am. Soc. 68, 2516 (1946).)

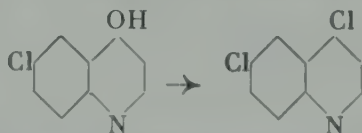
**Phosphoroxchlorid** $\text{POCl}_3$ **Austausch von Hydroxyl gegen Chlor** $\text{OH} \rightarrow \text{Cl}$ 

467.



4-Methylcarbostryl (Darst. s. 740) mit frisch dest.  $\text{POCl}_3$  gemischt, 15 Min. im Wasserbad auf  $80\text{--}85^\circ$  erwärmt u. hierauf auf dem Drahtnetz bis zur vollständigen Lsg.  $\rightarrow$  2-Chlorlepidin. A: 90–95%. (C. E. Kaslow u. W. M. Lauer, Org. Synth. 24, 28 (1944).)

468.



4-Chinolinole (Darst. s. 88) mit überschüssigem  $\text{POCl}_3$  3 Stdn. unter Rückfluß gekocht geben 4-Chlorchinoline. B: 6-Chlor-4-chinolinol  $\rightarrow$  4,6-Dichlorchinolin. A: 85%. (W. B. s. B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1264 (1946) u. w. Contractarbeiten des OSRD.)

469. Pyridin-pikrat mit  $\text{POCl}_3$  in Bzl. 15 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Pikrylchlorid. A: 98%. — Die Reaktion kann auch mit  $\text{COCl}_2$  durchgeführt werden, während freie Pikrinsäure sich weder mit  $\text{POCl}_3$  noch  $\text{COCl}_2$  umsetzt. (R. Boyer, E. Y. Spencer u. G. F. Wright, Can. J. Research 24 B, 200 (1946).)

s. a. 1, 428; 2, 509—513; 3, 86

**Aminopyrimidine aus Oxypyrimidinen über Chlorpyrimidine**

s. 1, 429



**Halogenide aus N-Oxyden** ←

s. 3, 450

**Chloracridine** ○

s. 2, 790–2; 3, 737

**Phosphorpentachlorid**  $PCl_5$ **Acetohalogenzucker**  $OAc \rightarrow Hal$ 

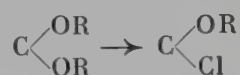
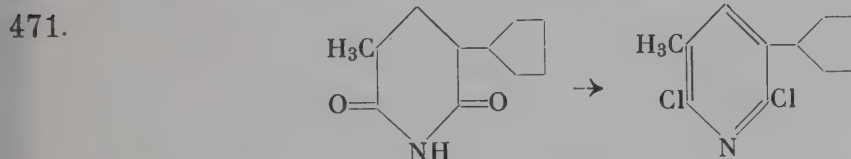
s. 1, 427

**Aethylenchloride aus Ketonen**  $COCH_2 \rightarrow CCl:CH$ 

Laurophenon u.  $PCl_5 \rightarrow$  1-Phenyl-1-chlor-1-dodecen. A: 88%. (S. P. Massie, Iowa State Coll. J. Sci. 21, 41 (1946).)

**1,1-Alkoxychloride aus Acetalen**

s. 2, 731

**2,6-Dichlorpyridine aus Glutarsäureimiden** ←

0,2 g  $\alpha$ -Cyclopentyl- $\alpha'$ -methylglutarimid mit  $PCl_5$  langsam auf 50°, nach Aufhören der Gasentwicklung weiter auf 100° erwärmt u. 30 Min. dabei belassen  $\rightarrow$  0,2 g 2,6-Dichlor-3-cyclopentyl-5-methylpyridin. (P. L. Pickard u. G. L. Lochte, Am. Soc. 69, 14 (1947).)

**2-Chlorphenanthroline aus N-Methylphenanthrolonen** ←

s. 2, 529

**Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**  $COOH \rightarrow COCl$ 

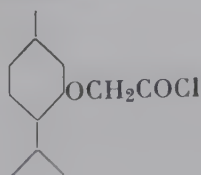
s. 1, 100, 435; 2, 514, 744

**Thionylchlorid**  $SOCl_2$ **Austausch von Hydroxyl gegen Chlor**  $OH \rightarrow Cl$ 

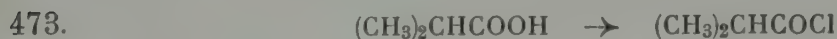
s. 1, 430–2, 437; 2, 516, 544

**Carbonsäurechloride aus Carbonsäuren**  $COOH \rightarrow COCl$ 

472.



Zu  $\text{SOCl}_2$  innerhalb 1 Stde. 1-Menthoxyessigsäure (Darst. s. 202) unter häufigem Schütteln gegeben u. 5 Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Menthoxyacetylchlorid. A: 85–87 %. (M. T. Leffler u. A. E. Calkins, Org. Synth. 23, 55 (1943).)



Zu  $\text{SOCl}_2$  unter schnellem Rühren Isobuttersäure getropft u. hierauf, ebenfalls unter Rühren, 30 Min. auf  $80^\circ$  erwärmt  $\rightarrow$  Isobutyrylchlorid (Ausg. f. 364). A: 90%. (R. E. Kent u. S. M. McElvain, Org. Synth. 25, 58 (1945).)

s. a. 1, 203/4, 424, 433–5, 626, 629; 2, 517; 3, 114

### Säurechloride u. Säureanhydride aus Carbonsäuren

s. 2, 518

### gleichzeitig Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen

s. 2, 519

### Schwefelsäure

$\text{H}_2\text{SO}_4$

### Austausch von Hydroxyl gegen Brom

$\text{OH} \rightarrow \text{Br}$

s. 1, 437

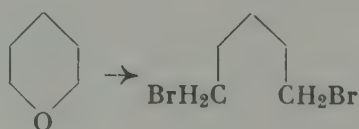
### Furanring-Oeffnung

C

s. 2, 520

### Pyranring-Oeffnung

474.



Eine HBr-konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung, die durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine Mischung von  $\text{Br}_2$  u. Eiswasser hergestellt worden war, Tetrahydropyran gegeben u. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1,5-Dibrompentan. A: 80–82 %. (D. W. Andrus, Org. Synth. 23, 67 (1943).)

### Jod

J

### Alkylhalogenide aus Alkoholen

$\text{OH} \rightarrow \text{Hal}$

s. 1, 437

### Salzsäure

$\text{HCl}$

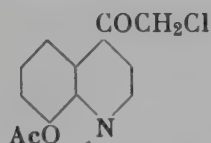
### Pyranring-Oeffnung

C

s. 1, 436

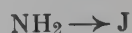
**Stickstoff †****HalC †† N***Ohne Hilfsstoffe**o. H.* **$\alpha$ -Chlorketone aus  $\alpha$ -Diazoketonen**

475.

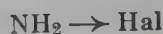


Eine Lsg. von Diazomethyl-(8-acetoxy-4-chinolyl)-keton in Methylenchlorid bei 0° mit trockenem HCl gesättigt, Acetylchlorid zugesetzt, um Hydrolyse der Acetoxygruppe durch Spuren von W. zu verhindern, u. bei Zimmertemp. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Chlormethyl-(8-acetoxy-4-chinolyl)-keton. A: 86%. (R. B. Turner, J. Mills u. A. C. Cope, Am. Soc. 68, 2220 (1946).)

s. a. 2, 521

*Kaliumjodid**KJ***Austausch von Aminogruppen gegen Jod**

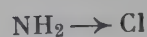
s. 1, 438; 2, 522

*Kupfer**Cu***Austausch von Aminogruppen gegen Halogen bei schwerdiazotierbaren Verbindungen**

s. 1, 439/40

*Kupfersalze**Cu<sup>+</sup>***Austausch von Aminogruppen gegen Halogen**

s. 2, 523

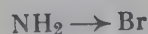
**Austausch von Aminogruppen gegen Chlor**

476. Cu(II)-chlorid ist ein wirksamer Katalysator für den Austausch von Diazo-Stickstoff stark positiver Diazonium-Kationen gegen Chlor in schwach saurer und neutraler Lsg., aber viel weniger wirksam bei schwachen Kationen. Es ist Cu(I)-chlorid überlegen. B: p-Nitranilin  $\rightarrow$  p-Chlornitrobenzol. A: 85%. (W. B. s. H. H. Hodgson, Soc. 1946, 745.)

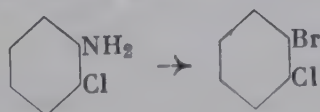
s. a. 1, 441—3

**Einfluß des Chlorions**

s. 2, 524

**Austausch von Aminogruppen gegen Brom**

477.



o-Chloranilin in 48%ig. HBr mit  $\text{NaNO}_2$  unterhalb  $10^\circ$  diazotiert u. die Diazoniumsalz-Lsg. innerhalb 30 Min. zu kochendem CuBr in 48%ig. HBr gegeben  $\rightarrow$  o-Chlorbrombenzol. A: 89—95%. (W. B. s. J. L. Hartwell, *Org. Synth.* 24, 22 (1944).)

s. a. 1, 444/5

### Größere Ansätze

s. 2, 525

Quecksilberbromid

$\text{HgBr}_2$

s. 1, 446

Fluorborsäure

$\text{HBF}_4$

### Fluoride aus Aminen

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{F}$

478. m-Aminopropiophenon-hydrochlorid in HCl mit wss.  $\text{NaNO}_2$  diazotiert u. unter kräftigem Rühren schnell 48%ig. Fluorborsäure zugegeben  $\rightarrow$  Propiophenon-m-diazoniumfluorborat (A: 88%) unter Rühren in kleinen Portionen zu kochendem trockenem Toluol gegeben  $\rightarrow$  m-Fluorpropiophenon. A: 68%. (W. B. s. B. L. Zenitz u. W. H. Hartung, *J. org. Chem.* 11, 444 (1946).)

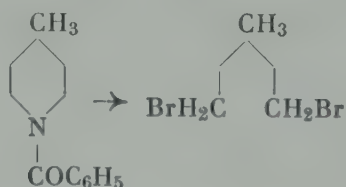
Phosphor(III)-bromid

$\text{PBr}_3$

### Piperidinring-Oeffnung

C

479.



Zu 1-Benzoyl-4-methylpiperidin unter Kühlen u. Rühren  $\text{PBr}_3$  u. hierauf  $\text{Br}_2$  gegeben, bei  $65^\circ/30$  mm— $112^\circ/20$  mm destilliert, das Destillat auf Eis gegossen, mehrere Std. gerührt, über Nacht stehen gelassen, die Oelschicht abgetrennt u. mit 40%ig. HBr 4 Std. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1,5-Dibrom-3-methylpentan. A: 65%. (N. J. Leonard u. Z. W. Wicks, *Am. Soc.* 68, 2402 (1946).)

Phosphor(V)-halogenide

$\text{PHal}_5$

### Austausch von Aminogruppen gegen Halogen bei größeren Ansätzen

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{Hal}$

s. 1, 447

Brom

$\text{Br}_2$

### Austausch von Aminogruppen gegen Brom

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{Br}$

480. Zu einer auf  $-17^\circ$  gekühlten Lsg. von 2-Amino-4-n-propylpyridin in 60%ig. HBr tropfenweise unter Rühren auf  $0^\circ$  gekühltes  $\text{Br}_2$ , hierauf



bei 0° eine wss.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. gegeben u. 1 weitere Stde. gerührt  $\rightarrow$  2-Brom-4-n-propylpyridin. A: 88,3%. (W. Solomon, Soc. 1946, 934. Methode s. L. C. Craig, Am. Soc. 56, 231 (1934).)

Eisen(III)-chlorid

$\text{FeCl}_3$

Diazoniumeisenskomplexsalze

$\text{NH}_2 \rightarrow \text{Br}$

s. 2, 526

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

Austausch von Aminogruppen gegen Brom

über Imidbromide bei aliphatischen Verbindungen

s. 1, 448

über Diazoniumperbromide bei aromatischen Verbindungen

s. 1, 449

Halogen  $\uparrow$

HalC  $\uparrow\uparrow$  Hal

Ohne Hilfsstoffe

o. H. .

Fluoride aus Aethylenderivaten,  
gleichzeitig Austausch von Chlor gegen Fluor

$\leftarrow$

481.  $\text{CCl}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3 \cdot \text{CH}_3$

1,1-Dichloräthylen mit HF in Ggw. von Diphenylamin als Polymerisationsinhibitor unter Druck 35 Stdn. auf 180—195° erhitzt  $\rightarrow$  1,1,1-Trifluoräthan. Umsatz: 74%. (W. B. s. E. T. McBee u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 409 (1947). S. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

$\alpha, \beta$ -Dibromäther aus 1,1-Alkoxychloriden

$\leftarrow$

s. 2, 731

Alkalijodide

Austausch von Brom gegen Jod

$\text{Br} \rightarrow \text{J}$

s. 1, 450

$\alpha$ -Oxycarbonsäuren aus Carbonsäuren

s. 1, 451

Kaliumfluorid

KF

Sulfonsäurefluoride aus Sulfonsäurechloriden

$\text{SO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{SO}_2\text{F}$

482.  $\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{F}$

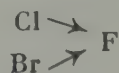
Chlormethansulfonsäurechlorid unter Rühren u. Kühlen mit einer wss. KF-Lsg. behandelt  $\rightarrow$  Chlormethansulfonsäurefluorid. A: ca

100%. (E. Gryszkiewicz-Trochimowski, A. Sporzynski u. J. Wnuk, R. 66, 413 (1947).)

### Quecksilberoxyd

HgO

### Austausch von Chlor und Brom gegen Fluor



483/4.



1,1-Dichlor-1,2-dibromäthan mit HF u. HgO bei ca. 300 lb./sq. in. ca. 36 Stdn. auf 100° erhitzt  $\rightarrow$  1,1,1-Trifluor-2-bromäthan. A: 99,8%. (E. T. McBee u. a., Ind. Eng. Chem. 39, 409 (1947). S. a. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

### Antimontrifluorid

SbF<sub>3</sub>

### Austausch von Chlor gegen Fluor



485.



Phenylchloroform 3 $\times$  mit SbF<sub>3</sub> versetzt, jeweils 10—15 Min. zum Sieden erhitzt u. schließlich bei gewöhnlichem Druck destilliert  $\rightarrow$  Trifluortoluol. A: 80—96%. (E. Pouterman u. A. Girardet, Helv. 30, 107 (1947).)

s. a. 1, 452

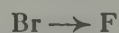
### Fluorsilane

486.



n-Propyltrichlorsilan u. SbF<sub>3</sub> in Ggw. von SbCl<sub>5</sub> bei 460—480 mm Druck  $\rightarrow$  n-Propyltrifluorsilan. A: 80%. H. S. Booth u. H. S. Halbedel, Am. Soc. 68, 2652 (1946). W. B. s. H. S. Booth u. a., Am. Soc. 68, 2650—65 (1946).)

### Austausch von Brom gegen Fluor



487.



4-Nitrobenzotribromid u. sublimiertes SbF<sub>3</sub> bei 30 mm bis zum Aufhören des Schäumens auf 100° erhitzt u. hierauf durch Erhöhen der Temp. destilliert  $\rightarrow$  4-Nitrobenzotrifluorid. A: 90%. (N. L. Drake u. a., Am. Soc. 68, 1602 (1946); s. a. R. G. Jones, Am. Soc. 69, 2346 (1947).)

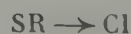
### Schwefel $\nabla$

HalC  $\nabla$  S

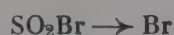
### Ohne Hilfsstoffe

o. H.

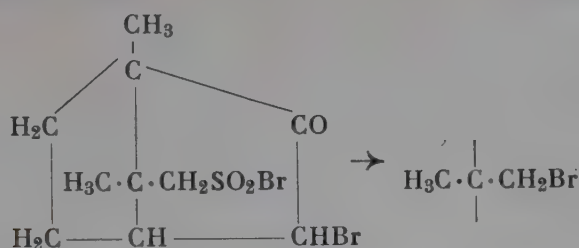
### Austausch von Alkylthiogruppen gegen Chlor



s. 2, 527

**Bromide aus Sulfonylbromiden**

488.



100 g d- $\alpha$ -Brom- $\pi$ -campher-sulfonylbromid allmählich bis auf 170° erhitzt  $\rightarrow$  77 g d- $\alpha,\pi$ -Dibromcampher. (W. B. s. P. C. Guha u. S. C. Bhattacharyya, J. Indian chem. Soc. **21**, 271 (1944).)

**Kupfer**

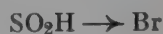
Cu

**Austausch von Sulfogruppen gegen Chlor**

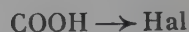
s. 2, 528

**Ueber Zwischenprodukte**

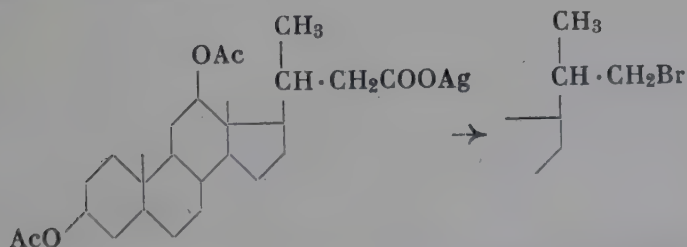
ü. Z.

**Bromide aus Sulfinsäuren**

s. 2, 581

**Kohlenstoff  $\uparrow$** **Silbersalze**Ag<sup>+</sup>**Halogenide aus Carbonsäuren****Abbau um 1 C-Atom**

489.

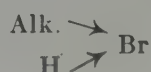


Eine Suspension von Ag-Nor-desoxycholat-diacetat in  $\text{CCl}_4$  10 Min. mit  $\text{Br}_2$  behandelt  $\rightarrow$  3( $\alpha$ ),12( $\beta$ )-Diacetoxy-22-brombisnorcholan. A: 40%. (W. B. s. N. G. Brink, D. M. Clark u. E. S. Wallis, J. biol. Chem. **162**, 695 (1946). Methode s. H. u. C. Hunsdiecker, B. **75**, 291 (1942).)

s. a. 1, 453/4

**Phosphorpentachlorid** $\text{PCl}_5$ **2-Chlorphenanthroline aus N-Methylphenanthrolonen** $\leftarrow$ 

s. 2, 529

*Eisen**Fe***Austausch von Alkyl und Wasserstoff  
gegen Brom**

490. Flüssiges Brom substituiert in Ggw. von Eisenpulver bei 0° den Kern von Alkylbenzolen vollständig unter Austausch sek. u. tert. Alkylgruppen. Prim. Alkylgruppen werden nicht ausgetauscht. Die Ausbeuten betragen ca. 60%. — Verfahren: Die Alkylbenzole werden unter Rühren u. Eiskühlung innerhalb 1 Stde. zu Brom gegeben u. eine weitere Stde. im Eisbad stehengelassen. — B: p-sek. Amyltoluol → Pentabromtoluol. — 5-tert. Butyl-m-xylol → Tetrabrom-m-xylol. — p-Jod-sec. Amylbenzol → Pentabromjodbenzol. (W. B. s. G. F. Hennion u. J. G. Anderson, Am. Soc. 68, 424 (1946).)

## Herstellung der S—S-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Schwefel***Methyltetrasulfid***Polysulfide**

491. Eine Mischung von Bis-(2-chloräthyl)-pentasulfid u. Methyltetrasulfid 4 Stdn. auf 75° erwärmt, hierauf im Wasserstrahlvakuum u. N<sub>2</sub>-Atmosphäre destilliert u. den Rückstand mehrere Stdn. auf eine Badtemp. von 130° erhitzt → Bis-(2-chloräthyl)-heptasulfid. Roh-A: 97%. (W. B. s. R. C. Fuson u. a., J. org. Chem. 11, 487 (1946).)

### Austausch

**Kohlenstoff †***Ohne Hilfsstoffe**o. H.*

**Disulfide aus Rhodaniden**  
s. 2, 530

←



## Abgabe

**Wasserstoff  $\uparrow$**

SS  $\uparrow$  H

*Wasserstoffperoxyd*

$H_2O_2$

**Disulfide aus Mercaptanen**

$2 RSH \rightarrow RS \cdot SR$

s. 1, 455

*Chloramin-T und Tetrathionat*

$\leftarrow$

**Thiokohlensäure-disulfide aus Xanthaten**

$\leftarrow$

s. 2, 531

## Herstellung der S—Ü-Bindung

### Austausch

**Sauerstoff  $\uparrow$**

SÜ  $\uparrow$  O

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Organoquecksilberverbindungen**

$RHgBr \rightarrow RHgSR$

s. 1, 456

## Herstellung der S—C-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff**

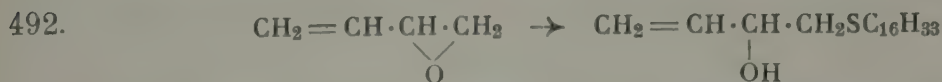
SC  $\downarrow$  OC

*Natriumsalze*

$Na^+$

**Oxythioäther aus Oxidverbindungen**

$\begin{array}{c} C \\ | \\ C \end{array} > O \xrightarrow{Na^+} \begin{array}{c} CSR \\ | \\ COH \end{array}$



Mercaptide reagieren in alkal. Lsg. mit Verbindungen, die eine endständige Oxidgruppe haben, so, daß der Schwefel sich mit dem endständigen C verbindet u. eine sek. Alkoholgruppe entsteht. B: 3,4-Epoxy-1-buten u. Na-Hexadecylmercaptid → 2-Oxy-3-butenyl-hexadecylsulfid. A: 84%. (W. B. s. S. P. Massie, Iowa State Coll. J. Sci. 21, 41 (1946).)

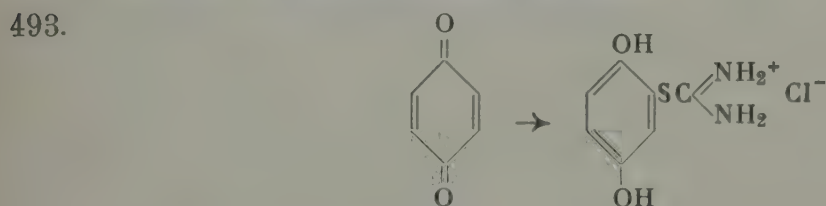
s. 2, 532

Salzsäure

HCl

### Dioxythioverbindungen aus Chinonen

←



Pulverisiertes Chinon innerhalb 15 Min. unter gutem Rühren portionsweise etwas unterhalb 30° zu Thioharnstoff in HCl gegeben → 2,5-Dioxyphenylthiuronium-chlorid. A: 60%. (W. B., auch Thioäther, s. M. Schubert, Am. Soc. 69, 712 (1947).)

### Sulfone aus Chinonen nach Hinsberg

s. 2, 533, 542

### Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff

SC ↓ NC

Ammoniak

NH<sub>3</sub>

Thioamide aus Nitrilen

CN → CSNH<sub>2</sub>

s. 2, 534/5

### Anlagerung an Schwefel und Kohlenstoff

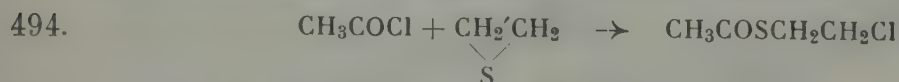
SC ↓ SC

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

β-Chlorthiolsäureester aus Carbonsäurechloriden

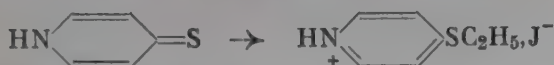
←



Aethylensulfid in Chlf. mit Acetylchlorid versetzt u. ½ Stde. unter Rückfluß gekocht → 2-Chloräthylthiolacetat. A: 82%. (R. C. G. Moggridge, Soc. 1946, 1105.)

4-Alkylthiopyridiniumsalze aus 4-Thiopyridonen ←

495.



4,44 g 4-Thiopyridon in Alk. bei 60° mit Aethyljodid in Alk. versetzt  $\rightarrow$  7,5 g 4-Aethylthiopyridin-hydrojodid. (H. Burton u. W. A. Davy, Soc. 1947, 52.)

Natriumcarbonat

 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

Thiadiazine

○

s. 2, 536

## Anlagerung an Kohlenstoff

SC  $\Downarrow$  CC

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Mercaptane aus Aethylenderivaten

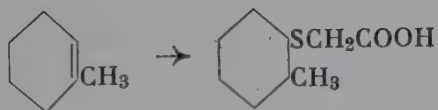
C : C  $\rightarrow$  CHCSH

s. 1, 457

Thioäther aus Aethylenderivaten

C : C  $\rightarrow$  CHCSR

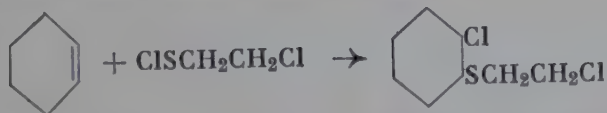
496.



8,2 g Cyclohexen mit Thioglykolsäure 15 Min. geschüttelt  $\rightarrow$  14,5 g Cyclohexylthioglykolsäure. — 1-Methylcyclohexen  $\rightarrow$  2-Methylcyclohexylthioglykolsäure. — (Näheres über Peroxyd-Effekt, z. B. durch Zusatz von Ascaridol, Markownikoff's Regel u. w. B. s. J. I. Cunneen, Soc. 1947, 36.)

2-Halogenthioäther aus Aethylenderivaten ←

497.



Zu 2-Chloräthylthiochlorid (Darst. s. 419) langsam eine Lsg. von Cyclohexen in  $\text{CCl}_4$  gegeben  $\rightarrow$  2-Chloreyclohexyl-2-chloräthylsulfid. A: 69%. (W. B. s. R. C. Fuson u. a., J. org. Chem. 11, 469 (1946).) Olefine, deren der Doppelbindung benachbarte C-Atome elektronegative Substituenten, wie z. B. Phenyl oder Halogen, tragen, oder Olefine mit konjugierter Carbonyl- oder Nitrilgruppe reagieren mit Arylthiochloriden schwer oder gar nicht. (B. s. R. A. Turner u. R. Connor, Am. Soc. 69, 1009 (1947).)

Natriumalkoholat oder Triton B

←

Symm. Thioäther aus Aethylenderivaten

C : C  $\rightarrow$  CHCSR

498.



In Acrylonitril in Ggw. von Triton B (Trimethylbenzylammoniumhydroxyd) oder Na-Methylat  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet u. gelegentlich gekühlt, so daß die Temp. zwischen 65 u. 70° gehalten wurde  $\rightarrow$  2-Cyanäthylsulfid. A: 86—93%. (W. B. s. L. L. Gershbein u. C. D. Hurd, Am. Soc. 69, 241 (1947); auch über den Einfluß der Katalysatoren s. Am. Soc. 69, 2328 (1947).)

### Piperidin

 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}$ 

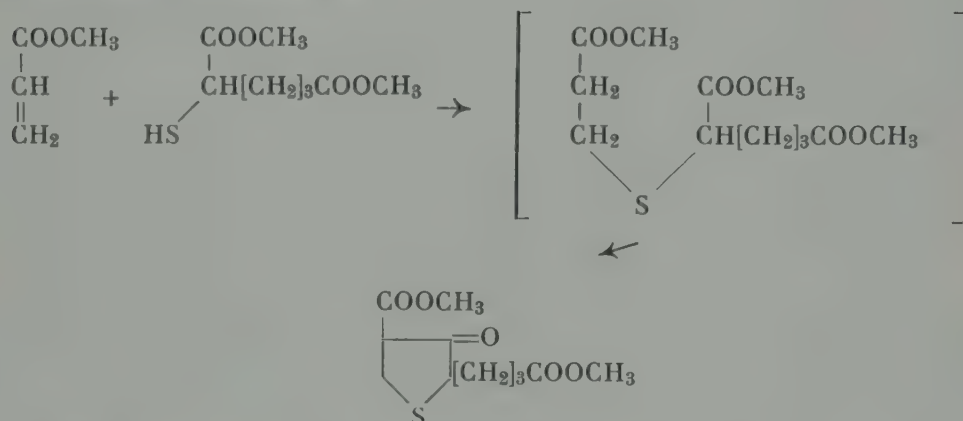
### Thiophane aus Mercaptanen und Aethylenderivaten



### Thioäther aus Aethylenderivaten

### Dieckmann-Kondensation

499.

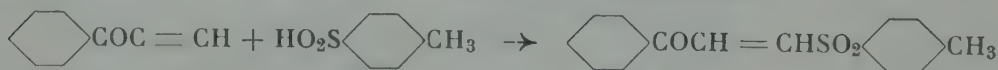


Zu einer Mischung von  $\alpha$ -Mercaptoadipinsäureester u. Acrylsäureester unter Eiskühlung etwas Piperidin gegeben, wobei die Temp. auf 70° steigt, über Nacht bei Zimmertemp. stengelassen, in trockenem Ae. gelöst, unter  $\text{N}_2$  zu trockenem Na-Aethylat, erhalten durch Auflösen von Na in Alk. u. Eindampfen im Vakuum zur Trockene, gegeben u. 20 Stdn. stengelassen  $\rightarrow$  2-( $\gamma$ -Carbomethoxypropyl)-3-keto-4-carbomethoxythiophan. A: 77%. (W. B. s. B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 167 (1947); 13, 123 (1948) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe. Ueber die Bildung von Isomeren bei der Dieckmann-Kondensation s. R. B. Woodward u. R. H. Eastman, Am. Soc. 68, 2229 (1946).)

### Anlagerungen an die Kohlenstoff-Dreifachbindung



500.



An Aethynylketone lassen sich  $\text{NH}_3$ , Amine, Oxyverbindungen, Mercaptane, Sulfinsäuren u. a. m. anlagern. — B: Zu einer Lsg. von Na in Alk. bei 0–5° 18,8 g Propenyl-äthynyl-keton in Alk. unter Rühren innerhalb 30 Min. gegeben  $\rightarrow$  21,4 g 1,1,5-Triäthoxyhexan-3-on. — Thiophenol

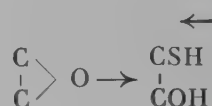


in Ae., der 3 Tropfen Piperidin enthielt, zu 2,6 g Phenyläthynylketon in Ae. bei 20° innerhalb 15 Min. getropft → 4,6 g 1-Phenylthio-3-phenylpropen-3-on. — Eine Lsg. von 2,6 g Phenyläthynylketon in Alk. mit p-Toluolsulfinsäure 10 Min. auf dem Dampfbad erhitzt → 1-p-Toluolsulfonyl-3-phenylpropen-3-on (5,1 g α- u. 0,5 g β-Form). (W. B. s. K. Bowden, E. A. Braude u. E. R. H. Jones, Soc. 1946, 945.)

### Bariumhydroxyd und Thioessigsäure

### Oxymercaptane aus Aethylenoxyden

s. 1, 458



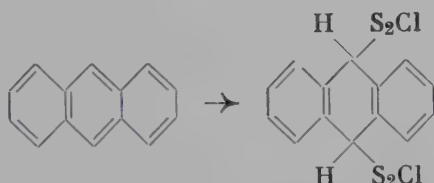
### Aluminium-Quecksilber-Paar

Al-Hg

### Dithiochloride

S<sub>2</sub>Cl

501.



10 g Anthracen, Chlorschwefel u. Al-Hg in wasserfreiem Ae. über Nacht stehengelassen → 7,5 g Anthracen-9,10-di-(dithiochlorid). (W. B. s. J. W. Airan u. S. V. Shah, J. Indian Chem. Soc. 22, 359 (1945).)

### Pyrogallol

### Sulfone aus Dienen

s. 1, 459

s. a. 1, 713

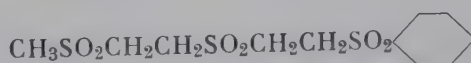
### Ueber Zwischenprodukte

### Sulfone aus Aethylenderivat über Thioäther

ü. Z.

←

502.



2-Methylthioäthyl-vinylsulfid mit Phenylthiol gemischt, die Reaktion durch 30min. Erhitzen im Einschlußrohr auf 100° vervollständigt u. ohne weitere Reinigung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Essigsäure behandelt → 2-Phenylsulfonyl-2'-methylsulfonyldiäthyl-sulfon. A: 85%. (W. B. s. R. C. G. Moggridge u. a., Soc. 1946, 816, 813, 815.)

## Umlagerung

## Typus Stickstoff/Schwefel

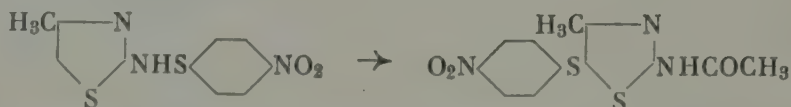


Acetanhydrid



## Thioäther aus Thiaminen

503.



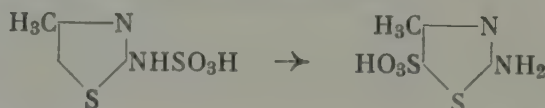
2,7 g 2-p-Nitrobenzylthiamino-4-methylthiazol u. Acetanhydrid 5 Min. auf 95° erwärmt  $\rightarrow$  2,2 g p-Nitrophenyl-2-acetamido-4-methyl-5-thiazylsulfid. (Diskussion dieser Umlagerung u. w. B. s. E. Hoggarth, Soc. 1947, 114, 110. S. a. H. Burton u. W. A. Davy, Soc. 1947, 52.)

Schwefelsäure



## Aminosulfonsäuren aus Sulfaminsäuren

504.



4-Methyl-2-thiazolylsulfaminsäure mit 96%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Stdn. auf 100—110° erhitzt  $\rightarrow$  2-Amino-4-methyl-5-thiazol-sulfonsäure. A: 83%. (C. D. Hurd u. N. Kharasch, Am. Soc. 68, 653 (1946).)

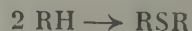
## Austausch

Wasserstoff  $\nmid$ 

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

## Symm. Thioäther aus Kohlenwasserstoffen

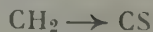


505.



Zu einer Mischung von 150 g Benzol, Schwefel u.  $\text{AlCl}_3$  unterhalb 0° allmählich unter Rühren  $\text{Br}_2$  in 120 cm<sup>3</sup> Benzol gegeben  $\rightarrow$  100,5 g Diphenylsulfid. (B. Ciocca u. L. Canonica, G. 76, 113 (1946).)

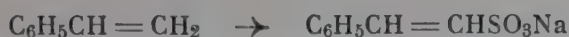
## Thioketone aus Kohlenwasserstoffen



s. 2, 537

**Sulfonierung**

506.



Styrol innerhalb 2 Stdn. tropfenweise unter Rühren u. Eiskühlung zu einer Suspension, die durch Eindestillieren von  $\text{SO}_3$  in eine gekühlte Mischung von Dioxan u. Dichloräthan erhalten worden war, gegeben, über Nacht stehengelassen, hierauf 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt u. als Na-Salz isoliert  $\rightarrow$  Na-2-Phenyläthylensulfonat. A: ca. 55%. (F. G. Bordwell u. a. Mitarbb., Am. Soc. 68, 139 (1946).) s. a. 1, 460/1

**Aminosulfonsäuren aus Aminen**

507.



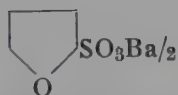
4-Aminobiphenyl mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 Min. verrührt, auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, fein pulverisiert, im Wasserstrahl-Vakuum unter gelegentlichem Umschwenken 48 Stdn. im Ölbad auf 200—220° erhitzt u. als Na-Salz isoliert  $\rightarrow$  Na-4-Aminobiphenyl-3-sulfonat (Ausg. f. 666). A: 84,5%. (J. E. Jones, J. org. Chem. 10, 537 (1945); C. A. 40, 1817, 8; s. a. C. F. H. Allan u. J. A. Van Allan, Org. Synth. 27, 88 (1947).)

**Sulfochlorierung**

s. 2, 538

**Anhydropyridinsulfonsäure****Sulfonierung**

508.



Säureempfindliche Verbindungen, wie z. B. Furan, Pyrrol, Indol, können mit Anhydropyridinsulfonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}\cdot\text{SO}_3$  sulfoniert werden. — B: Furan u. Anhydropyridinsulfonsäure im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 90 bis 100° erhitzt u. hierauf mit einer heißen wss. Suspension von Ba-Carbonat behandelt  $\rightarrow$  Ba-2-Furansulfonat. A: 90%. (W. B. s. A. P. Terentjev u. a., Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S., 51, 603, 689 (1946); 55, 227 (1947).)

**Hyposulfit****Alkaloid-thiosulfonsäuren**

s. 2, 539

**Quecksilbersulfat****Sulfonierung**

s. 2, 540

## Chlorschwefel

 $S_2Cl_2$ 

## Mercaptane

$$\text{H} \rightarrow \text{SH}$$

s. 1, 462

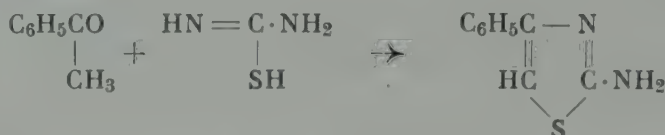
### Sulfurylchlorid

 $SO_2Cl_2$ 

## Thiazolring-Synthese

O

509.



Acetophenon u. Thioharnstoff mit Sulfurylchlorid über Nacht auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  2-Amino-4-phenylthiazol. A: 81%. (Verwendung von Halogen u. anderen Oxydationsmitteln s. R. M. Dodson u. L. C. King, Am. Soc. 68, 871 (1946); 67, 2242 (1945).)

### Sulfurylchlorid-Chlor/Schwefeldioxyd



## Aliphatische Sulfonsäuren aus Kohlenwasserstoffen

$$\text{H} \rightarrow \text{SO}_3\text{H}$$

s. 1, 463

Chlor

 $Cl_2$ 

## Symm. Thioäther aus Mercaptanen

$$2 \text{ RSH} \rightarrow \text{RSR}$$

s. 3, 418

## Thiazole

s. 1, 464

Brom

 $Br_2$ 

s. 1, 465; s. a. H. W. J. Cressman, *Org. Synth.* **27**, 53 (1947)

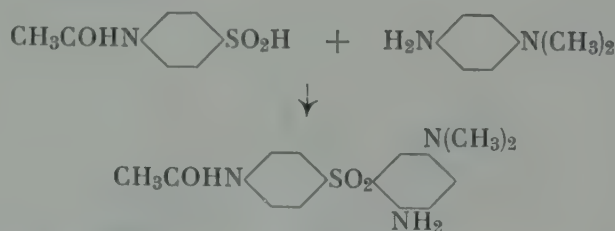
*Bichromat oder Eisen(III)-chlorid*

$$Cr_2O_7^{--}o.FeCl_3$$

## Sulfone aus Sulfinssäuren

$$\text{RSO}_2\text{H} \rightarrow \text{RSO}_2\text{R}'$$

510.



Sulfone können aus Sulfinsäuren durch Umsetzung mit Chinonen u. Chinonimininen oder, bei Zusatz von Bichromat oder  $\text{FeCl}_3$ , als Oxydationsmittel, den entsprechenden Dioxy- oder Diamino-Verbindungen erhalten werden. — B: Zu einer salzsauren Lsg. von 14 g p-Aminodimethylanilin 4-Acetamidobenzolsulfinsäure in der äquiva-



lenten Menge wss. NaOH auf einmal gegeben, bei 40—60° unter Rühren  $\text{FeCl}_3$  in HCl innerhalb 15—20 Min. zugefügt u. 1 Stde. weitergerührt  $\rightarrow$  15—16 g 2'-Amino-5'-dimethylamino-4-acetamidodiphenyl-sulfon. (W. B. s. S. Pickholz, Soc. 1946, 685.)

*Ueber Zwischenprodukte*

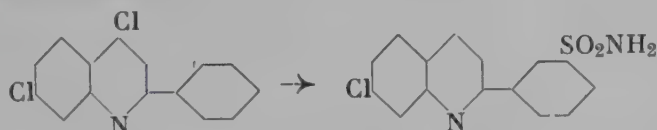
ü. Z.

**Sulfonsäureamide aus Kohlenwasserstoffen**

$\text{H} \rightarrow \text{SO}_2\text{NH}_2$

**über Sulfonsäurechloride**

511.



2-Phenyl-4,7-dichloroquinolin mit Chlorsulfonsäure versetzt, nach Abklingen der anfänglich heftigen Reaktion 1 Stde. auf 160—170° erhitzt, abgekühlt, in Eis gegossen, filtriert, gewaschen, das rohe Sulfonylchlorid mit wss.  $\text{NH}_3$  D.0,9 1 Stde. bei 0° u. schließlich noch 1 Stde. auf dem Dampfbad verrührt  $\rightarrow$  2-(3'-Sulfonamidophenyl)-4,7-dichloroquinolin. A: 70—80%. (R. C. Elderfield u. a., Am. Soc. 68, 1272 (1946); s. a. D. J. Legge, Am. Soc. 69, 2079, 2086 (1947).)

**Sauerstoff †**

SC † O

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Thioäther und tert. Amine aus Aethern**

$\leftarrow$

**Pyryliumsalze**

s. 2, 541

**Sulfone**

$\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}$

s. 2, 542

**Thiazolidin-Ringschluß**

○

s. 2, 543; s. a. H. Soloway u. a., Am. Soc. 70, 1667 (1948)

*Natronlauge*

NaOH

**Thioäther aus Mercaptanen, anschließend Austausch von Hydroxyl gegen Chlor**

$\text{SH} \rightarrow \text{SR}$

s. 2, 544

*Alkohol, Kalilauge*

KOH

**Thiazin-Ringschluß**

○

s. 2, 546

**Trithiocarbonate aus Oxidverbindungen**

$\leftarrow$

512.



Cyclohexenoxyd u.  $\text{CS}_2$  in methanol. KOH über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  Cyclohexen-trithiocarbonat. A: 87%. (W. B. s. C. C. J. Culvenor, W. Davies u. K. H. Pausacker, Soc. 1946, 1050.)

*Natriumsulfit*

$\text{Na}_2\text{SO}_3$

**Aliphat. Sulfonsäuren aus Schwefelsäureestern**  
s. 1, 466

$\text{OSO}_3\text{H} \rightarrow \text{SO}_3\text{H}$

*Zinkchlorid*

$\text{ZnCl}_2$

**Kohlehydrat-mercaptale**  
s. 2, 547/8

$\text{C} \begin{array}{l} \text{SR} \\ \text{SR} \end{array}$

*Aluminiumoxyd*

$\text{Al}_2\text{O}_3$

**Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel im Ring**  
s. 1, 467

$-\text{O}- \rightarrow -\text{S}-$

*Thioharnstoff*

$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

**Cyclische Thioäther aus Oxidverbindungen**

513.



Propylenoxyd u. Thioharnstoff in Eiswasser  $\frac{1}{2}$  Stde. bei  $0^\circ$  u. hierauf 3 Stdn. bei  $20^\circ$  gerührt  $\rightarrow$  Propylensulfid. A: 61%. (W. B. s. C. C. J. Culvenor, W. Davies u. K. H. Pausacker, Soc. 1946, 1050.)

*Phosphorpentoxyd*

$\text{P}_2\text{O}_5$

**Isopropylidenderivate von Oxymercaptanen**  
s. 1, 468

$\begin{array}{c} \text{CS} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{C}$

*Phosphorpentasulfid*

$\text{P}_2\text{S}_5$

**Thiopyrimidine**

$\leftarrow$

s. 2, 549; s. a. G. B. Elion u. G. H. Hitchings, Am. Soc. 69, 2138 (1947)

*Schwefel*

S

**Thioamide aus Methylketonen**  
**Willgerodt-Kindler-Reaktion**  
s. 2, 181; 3, 139, 141

$\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CSNH}_2$

*Salzsäure*

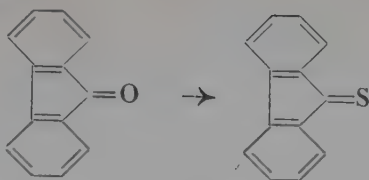
HCl

**Kohlehydrat-mercaptale**  
**Acyclische Zuckerderivate**  
s. 1, 469

$\text{C} \begin{array}{l} \text{SR} \\ \text{SR} \end{array}$

**Thioketone aus Ketonen**CO  $\rightarrow$  CS

514.



Fluorenon in Alk. unter 0° 3 Stdn. mit HCl u. H<sub>2</sub>S u. hierauf noch 2 Stdn. mit H<sub>2</sub>S allein behandelt  $\rightarrow$  Thiofluorenon. A: 57%. (E. Campaigne u. W. B. Reid, jr., Am. Soc. 68, 769 (1946).)

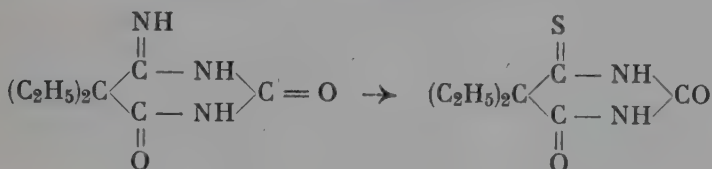
**Stickstoff  $\nabla$** SC  $\nabla$  N

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

**Austausch von Iminogruppen gegen Schwefel**C : NH  $\rightarrow$  C : S

515.

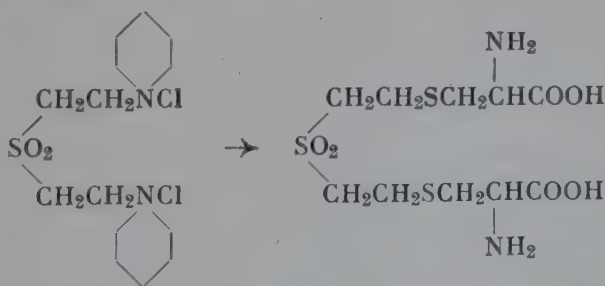


5,5-Diäthyl-4-iminobarbitursäure zu einer alkoh., bei 10 lb. Druck gesätt., Lsg. von H<sub>2</sub>S im Einschlußrohr 12 Stdn. auf 140—150° erhitzt  $\rightarrow$  5,5-Diäthyl-4-thiobarbitursäure. A: 45.8%. (W. B. s. J. H. Boothe u. C. O. Wilson, Am. Soc. 68, 448 (1946).)

Natriumhydrogencarbonat

NaHCO<sub>3</sub>**Thioäther aus Pyridiniumsalzen** $\leftarrow$ 

516.



Cystein-hydrochlorid in wss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gelöst, mit Bis-( $\beta$ -pyridinium-äthyl)-sulfon-dichlorid versetzt u. bei 25° unter N<sub>2</sub> 24 Stdn. stehen gelassen  $\rightarrow$  Bis-(cysteinyl-äthyl)-sulfon. A: 87%. (M. A. Stahmann u. a., J. org. Chem. 11, 719 (1946).)

Natriumhydrogensulfid

NaHS

**Thiophen-Ringschluß**

○

s. 2, 561

**Natriumdisulfid****Thioindoxyle**

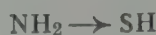
s. 1, 717

**Kupferrhodanid****Rhodanide aus Aminen**

s. 1, 470

**Ueber Zwischenprodukte**

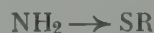
ü. Z.

**Mercaptane aus Aminen**

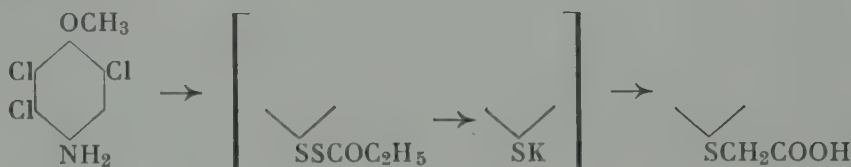
517.



m-Toluidin in HCl bei 0—4° mit  $\text{NaNO}_2$  diazotiert, die kalte Diazoniumsalz-Lsg. zu einer auf 40—45° erwärmten wss. Lsg. von K-Aethylxanthat gegeben, eine weitere  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 40—45° belassen, das rohe m-Tolyl-äthylxanthat in Alk. gelöst, aufgeköcht, allmählich KOH-Plätzchen zugegeben, weitere 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, den größten Teil des Alk. abdestilliert, in W. aufgenommen, ausgeäthert. mit HCl stark angesäuert u. in Ggw. von Zn-Staub, um Oxydation zum Disulfid zu verhindern, mit Wasserdampf destilliert  $\rightarrow$  m-Thiokresol. A: 70—75%. (D. S. Tarbell u. D. K. Fukushima, Am. Soc. 68, 1456 (1946), Org. Synth. 27, 81 (1947).)

**Thioäther aus Aminen über Mercaptane**

518.



2,3,5-Trichlor-p-anisidin in HCl mit  $\text{NaNO}_2$  diazotiert, die Diazoniumsalz-Lsg. in eine wss. Lsg. von K-Xanthat u. Na-Carbonat gegeben, auf 70—75° erwärmt, nach Aufhören der  $\text{N}_2$ -Entwicklung abgekühlt, die wss. Schicht dekantiert, den rohen Xanthogen-Säureester direkt durch Kochen unter Rückfluß mit KOH in Alk. über Nacht verseift, den Alk. abdestilliert, W. zugegeben u. bei 80—90° eine neutrale wss. Lsg. von Chlor-essigsäure u. Na-Carbonat bis zur negativen Bleireaktion zugegeben  $\rightarrow$  (4-Methoxy-2,3,5-trichlorphenylmercapto)-essigsäure. A: 64%. (C. de Traz, Helv. 30, 232 (1947).)

**Thioindoxylsynthese**

s. 1, 717

○



**Halogen †****SC † Hal***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Thioäther aus Jodiden****J → SR**

s. 1, 471

**Thioäther aus Schwefelchloriden**

←

s. 2, 542

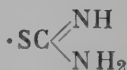
**S-Alkylierung von Thiocarbamidsäureestern  
(Xanthogenamiden)**

←

519.



7,4 g Neopentylxanthogenamid u. Bromessigsäure in Bzl. über Nacht stehengelassen → 8,6 g Carboxymethylthio-carbimino-neopentylesterhydrobromid. (W. B. s. A. Johansson, Ark. Kemi, 22 B, Nr. 2 (1946).)

**S-Alkylierung von Thioharnstoff****Isothioharnstoffe**

520.



Pulverisierter Thioharnstoff u. Aethylbromid in abs. Alk. 3 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln auf 55—65° erwärmt → S-Aethylthioharnstoffhydrobromid (Ausg. f. 392). A: 93—99%. (E. Brand u. F. C. Brand, Org. Synth. 22, 59 (1942).)

**Thiuroniumsalze als Derivate  
von Halogeniden**

s. 2, 550; s. a. 2, 111

**Thiazolring**

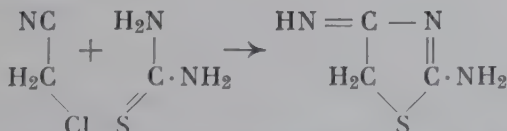
○

**mit Thioamiden**

s. 1, 472/3; 2, 552—4

**mit Thioharnstoff**

521.



Chloracetonitril u. Thioharnstoff in Alk. auf dem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt → 2-Amino-4-imino-2-thiazolinhydrochlorid. A: 86%. (A. G. Land, C. Ziegler u. J. M. Sprague, J. org. Chem. 11, 617 (1946).)

s. a. 1, 474—7

mit Dithiocarbamat  
2-Mercaptothiazole  
s. 1, 478

*Natrium*

*Na*

**Sulfone**

$R \cdot SO_2 \cdot R$

s. 2, 555

*Natronlauge*

*NaOH*

**Sulfonylcarbonsäuren**

s. 2, 556

**Thiazine**

○

s. 2, 557

*Kalilauge*

*KOH*

**Thioäther aus Halogeniden**

$Hal \rightarrow SR$

s. 1, 479

*Natrium/Alkohol*

*NaOR*

s. 1, 480/1, 483

**Alkylphenacylsulfide**

**Sulfidalkohole**

s. 1, 482

**Sulfone aus Halogeniden über**

$RHal \rightarrow R \cdot SO_2 \cdot R$

**Thioäther**

s. 2, 558; s. a. H. Gilman u. H. S. Broadbent, Am. Soc. 69, 2053 (1947)

*Natriumcarbonat*

*Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

**Thioäther aus Mercaptanen**

$SH \rightarrow SR$

s. 3, 518

**Thiazol-Ringschluß**

○

s. 2, 559

*Kaliumcarbonat*

*K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>*

**Thiazine**

s. 2, 560

*Natriumhydrogensulfid*

*NaHS*

**Thiophen-Ringschluß**

s. 2, 561

*Kaliumhydrogensulfid*

KHS

**Mercaptane aus Bromiden**

Br → SH

522. Eine Lsg. von KHS in Propylenglykol bei 170—175° mit 2-Brompyridin unter Rühren u. gelindem Sieden versetzt u. weitere 20 Stdn. unter Rühren auf 150—175° erhitzt → 2-Mercaptopyridin. A: 83—87%. (J. R. Thirtle, Am. Soc. 68, 342 (1946).)

*Natriumsulfid*Na<sub>2</sub>S**Cycl. Thioäther**

○

s. 1, 484

**Thio-, Seleno- u. Telluroisochromane**

s. 2, 562

*Natriumdisulfid*Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>**Disulfide aus Halogeniden**

R·SS·R

s. 2, 570

**Sulfonsäuren aus Halogeniden  
über Disulfide**Hal → SO<sub>3</sub>H

s. 1, 485

*Natriumpolysulfid*Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>**Thiophen-Ringschluß**

○

s. 1, 486

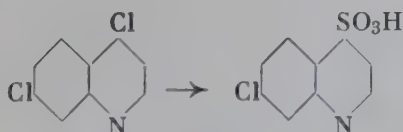
*Natriumthiosulfat*Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**Disulfide über Alkylthiosulfate**

R·SS·R

s. 1, 487

*Natriumsulfit*Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**Sulfonsäuren**Hal → SO<sub>3</sub>H

523.



4,7-Dichlorochinolin u. HCl zu Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in W. gegeben u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → 7-Chlorochinolin-4-sulfonsäure. A: 86%. (T. R. Norton u. a., Am. Soc. 68, 1330 (1946).)

s. a. 1, 488/9

*Natriumsalz*Na<sup>+</sup>**Sulfone aus Sulfinsäuren**RSO<sub>2</sub>H → RSO<sub>2</sub>R'



Na-p-Acetamidobenzolsulfonat unter Rühren u. Erhitzen im Oelbad in Aethylenglykol u. Carbitol oder Methylcarbitol gelöst, 4-Chlor-nitrobenzol zugegeben u. unter Rühren 3½ Stdn. auf 141—143° erhitzt → p-Nitro-p'-acetamidodiphenylsulfon (Ausg. f. 13). A: 50 bis 52%. (C. W. Ferry, J. S. Buck u. R. Baltzly, Org. Synth. 22, 31 (1942).)

Kaliumsalz

K<sup>+</sup>

### Thiazolin-Ringschluß

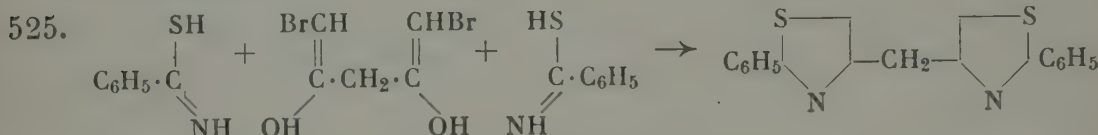
○

s. 1, 490

Piperidin

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N

### Thiazolring



Thiobenzamid mit 1,5-Dibrom-acetylaceton u. ein wenig Piperidin in abs. Alk. ½ Stde. auf sd. Wasserbad erwärmt u. als Hydrobromid isoliert → 2,2'-Diphenyl-dithiazolyl-(4,4')-methan. A: 90—95%, bezogen auf Thiobenzamid. (W. B. s. P. Ruggli, A. von Wartburg u. H. Erlenmeyer, Helv. 30, 348 (1947); s. a. 31, 1142 (1948).)

Pyridin

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N

### Thiocarbonsäuren aus Carbonsäurechloriden

COCl → COSH

s. 1, 491

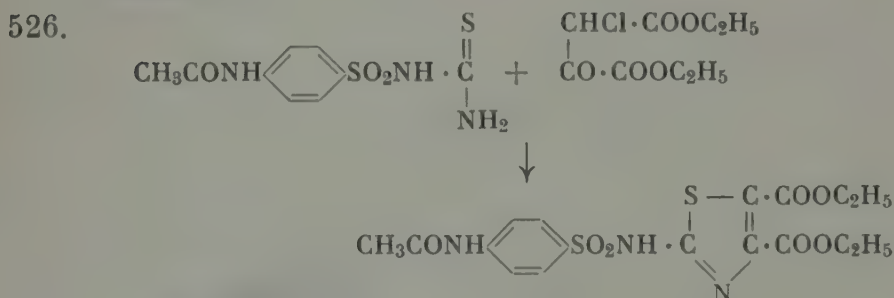
### Thiolsäureester aus Carbonsäurechloriden

COCl → COSR

s. 2, 101

### Thiazolring

○



Aethoxalylchloroessigsäureäthylester zu Acetylsulfanilylthioharnstoff in trockenem Pyridin gegeben u. nach Abklingen der exothermen Reaktion einige Min. gelinde auf dem Dampfbad erwärmt → 2-N<sub>4</sub>-



Acetylsulfanilamido-4,5-dicarbäthoxythiazol. A: 91%. (J. M. Sprague, R. M. Lincoln u. C. Ziegler, Am. Soc. 68, 266 (1946).)

### Kupfer

Cu

### Sulfone über Thioäther

 $R \cdot SO_2 \cdot R$ 

s. 1, 492

### Sulfone aus Sulfinssäuren

 $R \cdot SO_2H \rightarrow R \cdot SO_2 \cdot R$ 

s. 2, 563, 565

### 1,3-Ketosulfone

s. 2, 564

### Sulfonylcarbonsäureester

s. 2, 566

### Kupfer/Jod

Cu/J

### Sulfone aus Sulfinssäuren

527.



16,2 g 4-Chlorpyridin in Alk. mit Na-p-Cyanbenzolsulfinat in W. versetzt u. mit einer Spur Cu-Pulver u. Jod  $3\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht  $\rightarrow$  26,5 g 4-p-Cyanphenylsulfonylpyridin. (W. B. s. H. Burton u. W. A. Davy, Soc. 1947, 52.)

### Zinkchlorid

 $ZnCl_2$ 

### Sulfone u. Sulfonate aus Sulfonsäurechloriden

 $\leftarrow$ 

s. 2, 567

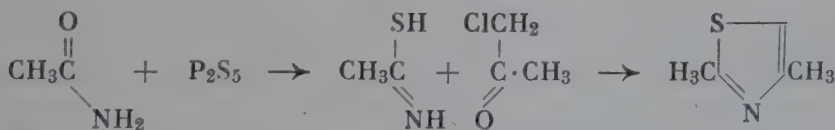
### Phosphorpentasulfid

 $P_2S_5$ 

### Thiazolring

○

528.



Eine Mischung von feinpulverisiertem Acetamid u.  $P_2S_5$  in trockenem Bzl. gegeben, etwas Chloraceton in trockenem Bzl. zugefügt, auf dem Wasserbad bis zum Beginn der exothermen Reaktion erwärmt, das Wasserbad entfernt, das restliche Chloraceton-Bzl. allmählich zugegeben u. nach Aufhören der Reaktion noch 30 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2,4-Dimethylthiazol. A: 41—45%, bezogen auf  $P_2S_5$ . — Die Methode ist allgemein anwendbar. (G. Schwarz, Org. Synth. 25, 35 (1945).)

## Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

## Ueber Isothioharnstoffe

## Mercaptane aus Halogeniden

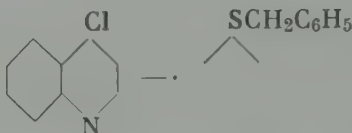
Hal  $\rightarrow$  SH

s. 1, 493—5

## Thioäther aus Halogeniden

Hal  $\rightarrow$  SR

529.



Benzylchlorid u. Thioharnstoff mit etwas konz.  $\text{NH}_3$  in Alk. 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, 4-Chlor-8-nitro-chinolin u. Alk. zugegeben, bis zur vollständigen Lsg. erhitzt, eine Lsg. von KOH in Alk. langsam zugefügt, 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt u. 12 Stdn. bei Zimmertemp. stengelassen  $\rightarrow$  4-Benzylthio-8-nitro-chinolin. A: 93%. (R. H. Baker u. a., Am. Soc. 68, 1532 (1946).)

## Ueber Xanthate

## Mercaptane aus Halogeniden

Hal  $\rightarrow$  SH

s. 1, 496

Kohlenstoff  $\nabla$ SC  $\nabla$  C

## Salzsäure

HCl

## Thioäther aus Rhodaniden

SCN  $\rightarrow$  SR

s. 2, 568

## Abgabe

Wasserstoff  $\nabla$ SC  $\nabla$  H

## Brom

Br

## Thiazole aus Thioharnstoffen

○

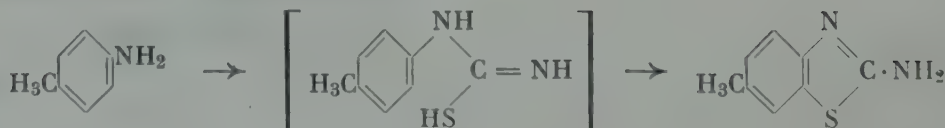
s. 2, 569

## Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

## Thiazole über Thioharnstoffe

530.



Eine Lsg. von p-Toluidin in Chlorbenzol innerhalb 5 Min. tropfenweise mit konz.  $H_2SO_4$ , hierauf mit Na-Rhodanid versetzt, 3 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt, die Lsg. des entstandenen Thioharnstoffs auf  $30^\circ$  abgekühlt, innerhalb 15 Min.  $SO_2Cl_2$  unterhalb  $50^\circ$  zugegeben u. 2 Stdn. bis zum Aufhören der HCl-Entwicklung bei dieser Temp. belassen  $\rightarrow$  2-Amino-6-methyl-benzothiazol. A: 64–67%. (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 22, 16 (1942).)

## Schwefel $\uparrow$

SC  $\uparrow$  S

Zinn

Sn

Symm. Thioäther

RSR

s. 2, 570

## Kohlenstoff $\uparrow$

SC  $\uparrow$  C

Pyridin

 $C_5H_5N$ 

Abspaltung von Methyljodid bei Thiazinen

 $\leftarrow$ 

s. 2, 571

# Herstellung der $\ddot{U}$ — $\ddot{U}$ -Bindung

## Austausch

## Sauerstoff $\uparrow$

 $\ddot{U}\ddot{U}$   $\uparrow$  O

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Mercaptoarsine

 $\leftarrow$ 

531.



p-Arsenosobenzamid mit überschüssiger Thioglykolsäure in W. unter schnellem Rühren auf  $100^\circ$  bis zur klaren Lsg. erhitzt  $\rightarrow$  p-[Bis-(carboxymethylmercapto)-arsino]-benzamid. A: 98%. T. H. Maren, Am. Soc. 68, 1864 (1946). S. a. W. H. C. Rueggeberg, A. Ginsburg u. W. A. Cook, Am. Soc. 68, 1860 (1946).)

*Natriumdithionit***Arsenoverbindungen aus Arsonsäuren**

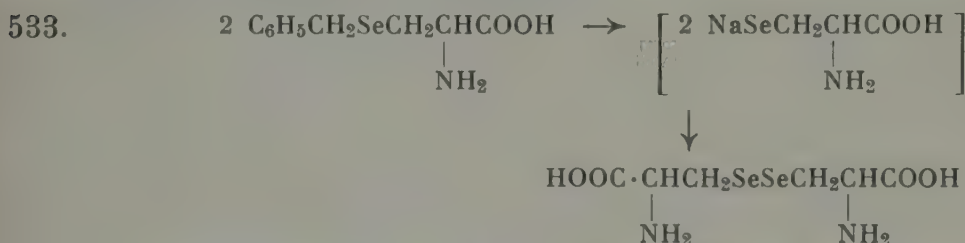
532. 10 g p-Sulfanilamidobenzolarsonsäure in NaOH innerhalb 1 1/2 Stdn. mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  versetzt u. hierauf 1 Stde. bei 50–60° gerührt  $\rightarrow$  7,2 g 4,4'-Disulfanilamidoarsenobenzol. (S. V. Vasiljev, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 451 (1946); C. A. 41, 951d.)

**Halogen †***Natrium***Arsenoverbindungen**

s. 2, 572

**Kohlenstoff †***Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Symm. Diselenide aus Seleniden**

$\beta$ -(Benzylseleno)-alanin in fl.  $\text{NH}_3$  bei dessen Sdp. mit Na versetzt, bis die blaue Farbe 15 Min. bestehen blieb, hierauf  $\text{NH}_3$  bei Zimmertemp. bis auf 1/3 abgedampft, das Na mit  $\text{NH}_4\text{J}$  neutralisiert,  $\text{NH}_3$  durch Ae. ersetzt, ca. 1/2 Stde. gelinde gekocht, in HBr aufgenommen, ein wenig Hydroxylamin-hydrochlorid zugegeben, mit einem Luftstrom oxydiert u. aufgearbeitet  $\rightarrow$   $\beta, \beta'$ -Diselenodialanin. A: 90%. (E. P. Painter, Am. Soc. 69, 229 (1947). W. B. s. 69, 232 (1947).)

**Abgabe****Halogen †***Natriumsulfid***Ditelluride**

s. 2, 497



## Herstellung der Ü—C-Bindung

### Aufnahme

**Anlagerung an Halogen und Kohlenstoff**      ÜC ↓ HalC

*Rongalit*

←

**Telluroniumsalze**

←

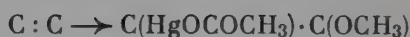
s. 2, 573

**Anlagerung an Kohlenstoff**      ÜC ↓ CC

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Organoquecksilberverbindungen  
aus Aethylenderivaten**



s. 1, 500

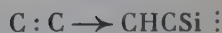
*β-Oxy-α-aminocarbonsäuren*

s. 1, 498/9

*Acetylperoxyd*



**Silane aus Aethylenderivaten**



1-Octen u. Trichlorsilan unter  $N_2$  bei  $45^\circ$  u. 20 cm Hg Ueberdruck innerhalb 2 Stdn. mit etwas Diacetylperoxyd in 1-Octen versetzt u. noch 9 Stdn. auf  $50-63^\circ$  erwärmt  $\rightarrow$  n-Octyltrichlorsilan. A: 99%. (L. H. Sommer, E. W. Pietrusza u. F. C. Whitmore, Am Soc. 69, 188 (1947).)

### Austausch

**Wasserstoff ↑**      ÜC ↑ H

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium**



s. 2, 574

*Lithium**Li***Silane**

: SiH → : SiR



Triäthylsilan u. Phenyl-Li in Ae. 25 Stdn. unter Rückfluß gekocht → Phenyl-triäthylsilan. A: 81%. (W. B. s. R. N. Meals, Am. Soc. 68, 1880 (1946).)

*Natriumcarbonat* $\text{Na}_2\text{CO}_3$ **Mercurierung** $\text{H} \rightarrow \text{Hg}$ 

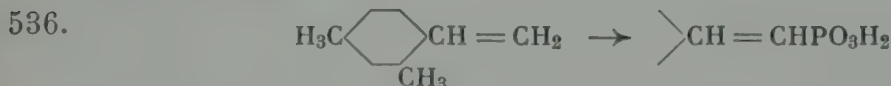
s. 2, 575

*Essigsäure* $\text{CH}_3\text{COOH}$ 

s. 2, 576

*Phosphorpentachlorid* $\text{PCl}_5$ 

$\alpha, \beta$ -Aethylenphosphinsäuren aus  
Aethylenderivaten

 $\text{H} \rightarrow \text{PO}_3\text{H}_2$ 

13,2 g 2,4-Dimethylstyrol u.  $\text{PCl}_5$  in Bzl. umgesetzt u. hierauf hydrolysiert → 9,9 g 2,4-Dimethylphenylvinylphosphinsäure. (W. B. s. G. M. Kosolapoff u. W. F. Huber, Am. Soc. 68, 2540.)

**Sauerstoff †**

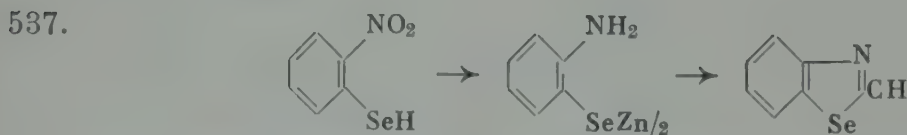
ÜC†O

*Lithium**Li***Silane** $\text{Si}(\text{OR})_4 \rightarrow \text{SiR}'_4$ 

s. 3, 542

*Zink* $\text{Zn}^{++}$ **Benzo-selenazole**

←



o-Nitroselenophenol mit Zn in HCl-Alk. unter gutem Rühren u. Kühlen unterhalb Siedetemp. umgesetzt u. als Zn-Salz isoliert → Zn-o-Aminoselenophenolat (A: ca. 70%) mit Ameisensäure in Chlf. 2 1/2 Stdn. umgesetzt → Benzosenazol (A: 70%). (C. Courtot u. J. Develotte, C. r. 221, 101 (1945).)

Aluminiumoxyd

 $Al_2O_3$ Austausch von Sauerstoff gegen Selen  
im Ring

—O— → —Se—

538.



Tetrahydrofuran im  $H_2Se$ -Strom bei  $400^\circ$  über  $Al_2O_3$  geleitet → Selenophan. A: 54%. (W. B. s. J. K. Jurjew, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 16, 851 (1946); C. A. 41, 1654c.)

Stickstoff †

ÜC ♣ N

Kupfer(I)-chlorid

 $CuCl$ Arsonsäuren aus Aminen über  
Diazoniumborfluoride $NH_2 \rightarrow AsO_3H_2$ 

s. 1, 501; A. W. Ruddy u. E. B. Starkey, Org. Synth. 26, 60 (1946)

Kupfersulfat

 $CuSO_4$ 

Arsonsäuren aus Aminen

Bartsche Reaktion

s. 2, 577

Zink

Zn

Tert. ar. Arsine aus ar. Aminen

 $AsR_3$ 

539.



Aryldiazoniumchlorid oder ihre Zn-Doppelsalze geben bei der Zersetzung mit Zn-Staub in Aceton-Suspension in Ggw. von  $AsCl_3$  oder eines Chlorarsins gute Ausbeuten an tert. Arsinen. — B: Anilin mit  $NaNO_2$  in  $HCl$  diazotiert, bei  $0^\circ$  mit konz.  $ZnCl_2$ -Lsg. in verd.  $HCl$  versetzt, abgesaugt, mit trockenem Aceton gewaschen, das vollständig trockene Zn-Diazoniumchlorid in Ggw. von  $AsCl_3$  in trockenem Aceton unterhalb  $5^\circ$  u. innerhalb 2 Stdn. in kleinen Portionen mit Zn versetzt u. nach Stehen über Nacht oder 15-min. Kochen unter Rückfluß aufgearbeitet → Triphenylarsin. A: ca. 65%. (W. B. s. W. E. Hanby u. W. A. Waters, Soc. 1946, 1029.)

Wismuth

Bi

Organo-wismuthverbindungen

 $BiR_3$ 

540.



Phenyldiazonium-wismuth-chlorid u. Bi-Pulver in Aceton bei  $5^\circ$  → Triphenyl-wismuth. A: 50,2%. (W. B. s. T. K. Kosminskaya, M. M. Nad u. K. A. Kotscheschkov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 891 (1946).) (W. B. s. T. K. Kosminskaya, M. M. Nad u. K. A. Kotscheschkov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 891 (1946); s. a. H. H. Willard, L. R. Perkins u. F. F. Blicke, Am. Soc. 70, 737 (1948).)

**Halogen †****ÜC † Hal***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Organo-metallverbindungen**

←

s. 2, 578

**Organo-tellurverbindungen** $\text{RH} \rightarrow \text{RTeCl}_3 \rightarrow \text{RTeOCl}$ 

s. 1, 502

*Lithium**Li***Organo-thalliumverbindungen**

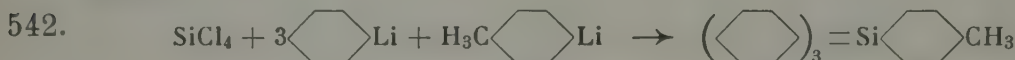
←



Tl(I)-jodid u. Methyljodid in Ae. unter  $\text{N}_2$  bei Zimmertemp. tropfenweise unter Rühren mit Methyl-Li in Ae. versetzt, nach 1 Stde. die äther. Lsg. abgehebert u. mit verd. HJ behandelt  $\rightarrow$  Dimethyl-thallium-jodid. A: 90%. (W. B. s. H. Gilman u. R. G. Jones, Am. Soc. 68, 517 (1946).)

**Silane**

←



Einfache Alkyl- u. Aryl-Li-Verbindungen reagieren in Ae mit  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  oder  $\text{Si}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$  fast augenblicklich u. geben mit ausgezeichneten Ausbeuten  $\text{R}_4\text{Si}$ -Verbindungen. — B:  $\text{SiCl}_4$  mit 3 Äquivalenten Phenyl-Li u. anschließend mit 1 Äquivalent p-Tolyl-Li umgesetzt  $\rightarrow$  Triphenyl-p-tolyl-silan. A: 91%. (W. B. s. H. Gilman u. R. N. Clark, Am. Soc. 68, 1675 (1946); 69, 1499 (1947). (s. a. R. A. Benkesser u. R. B. Currie, Am. Soc. 70, 1780 (1948).)

**Phosphine**

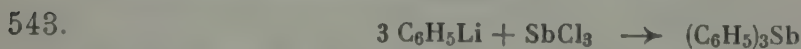
←

s. 1, 503

**Arsine**

←

s. 1, 504

**Organo-antimonverbindungen** $\text{SbCl}_3 \rightarrow \text{SbR}_3$ 

Zu einer Lsg. von Phenyl-Li, aus Brombenzol u. Li, in Ae. unter Eiskühlung  $\text{SbCl}_3$  in Ae. gegeben u. 2 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  Triphenyl-antimon. A: 96—97%. — Mit Li wurden bessere Ergebnisse als mit Mg erzielt. (W. B. s. T. V. Talalaeva u. K. A. Kotscheschkov, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 16, 777 (1946); C. A. 41. 1215d.)

*Natrium**Na***Iso-arsindoline**

○

s. 2, 579



Natriumcarbonat

 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ **Selenazolring**

s. 2, 580

Natriumsalz

 $\text{Na}^+$ **Seleno- und Telluro-isochromane**

s. 2, 562

Kaliumsalz

 $\text{K}^+$ **Selenocyanate aus Halogeniden**Hal  $\rightarrow$  SeCN

544. n-Decylbromid u. K-Selenocyanat in 95%ig. Alk. 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  n-Decylselenocyanat. A: 67%. (W. B. s. W. E. Weaver u. W. M. Whaley, Am. Soc. 68, 2115 (1946).)

Magnesium

 $\text{Mg}$ **Organo-quecksilberverbindungen**Br  $\rightarrow$  HgBr

s. 1, 505

**Silane** $\leftarrow$ 

545.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{Si} \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{Cl}$

p-Chlorphenyl-Mg-bromid aus p-Chlorbrombenzol u. Mg in trockenem Ae. tropfenweise unter Rühren mit Chlortrimethylsilan versetzt u. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  (p-Chlorphenyl)-trimethylsilan. A: 83%. (W. B. s. C. A. Burkhard, Am. Soc. 68, 2103 (1946).) s. a. 1, 506

**Phosphinsulfide aus Halogeniden** $\leftarrow$ 

546.  $3 \text{ C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PS}$

Zu 2 Mol Aethyl-Mg-Bromid in Ae. langsam unter Rühren  $\text{P}_2\text{S}_5$  gegeben, nach Abklingen der Reaktion noch 12 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, den Ae. abdestilliert u. den Rückstand weitere 11 Stdn. auf  $100^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  Triäthylphosphinsulfid. A: 75%, bezogen auf  $\text{P}_2\text{S}_5$ . (W. B. s. L. Malatesta u. R. Pizzotti, G. 76, 167 (1946).)

**Selenide aus Halogeniden  
über Selenole**RHal  $\rightarrow$  RSeH  $\rightarrow$  RSeR'

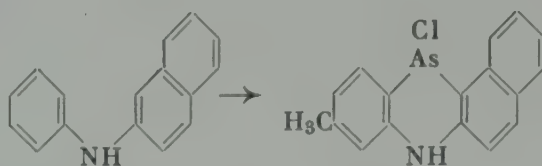
547.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}$

Zu Phenyl-Mg-bromid aus Mg u. Brombenzol in Ae., das zu gelindem Sieden erhitzt worden war, unter  $\text{H}_2$  u. Lichtschutz pulverisiertes schwarzes Selen allmählich unter Rühren innerhalb 30 Min. so zugegeben, daß gelindes Sieden ohne Erhitzen aufrechterhalten wurde, u. 30 Min. weitergerührt  $\rightarrow$  Selenophenol. A: 57—71%. — Mit Alkyl-halogeniden oder -sulfaten können in wss.-alkohol. NaOH Selenide mit Ausbeuten von 85—95% hergestellt werden. (D. G. Foster, Org. Synth. 24, 89 (1944).)

*Arsenrichlorid* $AsCl_3$ **Benzophenarsazine**

○

548.



m-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin,  $AsCl_3$  u. wasserfreies o-Dichlorbenzol 5–6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  9-Methyl-12-chlor-7,12-dihydrobenzo[ $a$ ]phenarsazin. A: 95%. (W. B. s. Buu-Hoi, Hiong-Ki-Wei u. R. Royer, C. r. 220, 50 (1945); s. a. Bl. 1946, 379.)

*Natriumpolysulfid* $Na_2S_x$ **Selenophenring**

s. 1, 507

**Schwefel  $\nmid$**  $\ddot{U}C \nmid S$ *Natronlauge* $NaOH$ **Organo-quecksilberverbindungen  
aus Sulfinsäuren** $RSO_2H \rightarrow RHgCl$ **Austausch von Sulfogruppen  
gegen Brom**

s. 2, 581

*Natriumsalz* $Na^+$ 

549. Na-1-Dodecansulfinat unter Rühren zu einer kochenden wss. Lsg. von  $HgCl_2$  gegeben u. weitere 2 Stdn. unter Rühren erhitzt  $\rightarrow$  1-Dodecyl-quecksilber-chlorid. A: 49,3%. Auf diese Weise können Sulfinsäuren in Ggw. von Sulfonsäuren bestimmt u. identifiziert werden. (C. S. Marvel, C. E. Adams u. R. S. Johnson, Am. Soc. 68, 2735 (1946).)

*Lithium* $Li$ **Silane**

s. 3, 542

 $Si(SR)_4 \rightarrow SiR'_4$ **Kohlenstoff  $\nmid$**  $\ddot{U}C \nmid C$ *Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**spiro-Arsoniumsalze**

s. 2, 582

○

## Herstellung der C—C-Bindung

### Aufnahme

#### Anlagerung an Wasserstoff und Kohlenstoff

CC  $\downarrow$  HC

Magnesium

Mg

Acetylenoxycarbonsäuren aus  
Aethinylcarbinolen  
s. 2, 583

H  $\rightarrow$  COOH

Natriumamid

NaNH<sub>2</sub>

Subst. Malonsäuremonoester  
s. 3, 555

Triphenylmethyl-Natrium

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CNa

$\beta$ -Ketocarbonsäuren aus Ketonen  
s. 2, 750

 $\leftarrow$ 

#### Anlagerung an Sauerstoff und Kohlenstoff

CC  $\downarrow$  OC

Lithium

Li

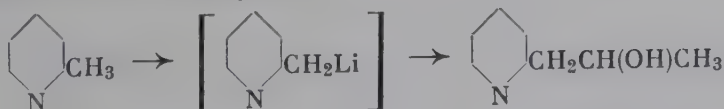
Alkohole aus Oxidverbindungen

CH(OH)

s. 2, 584; 3, 550. s. a. S. C. McKusick, Am. Soc. 70, 1976 (1948)

Sek. Alkohole aus Aldehyden

550.



Phenyl-Li aus Li u. Brombenzol in Ae. im N<sub>2</sub>-Strom mit  $\alpha$ -Picolin versetzt, 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt, im Eis-Salz-Bad gekühlt, den N<sub>2</sub>-Strom unterbrochen u. innerhalb 20 Min. langsam trockenen Acetaldehyd in trockenem Ae. zugetropft  $\rightarrow$  1-( $\alpha$ -Pyridyl)-2-propanol. A: 44 bis 50%. — Entsprechend mit Aethylenoxyd bei gleich guter Ausbeute  $\rightarrow$  1-( $\alpha$ -Pyridil)-3-propanol. (L. A. Walter, Org. Synth. 23, 83 (1943).)

Tert. Alkohole aus Ketonen

CO  $\rightarrow$  C(OH)R

551. Di-isopropyl-ke-ton u. Isopropyl-Li unter N<sub>2</sub> in Petroläther  $\rightarrow$  Triisopropylcarbinol. A: 53%. — Carbinole, die wegen sterischer Hinderung mit Mg nicht dargestellt werden können, können mit Li er-

halten werden. (W. B. s. G. Vavon u. H. Colin, C. r. 222, 801 (1946).)  
s. a. 1, 508; 2, 585, 709

### Aethinylalkohole

s. 1, 719

### Aryloxyanthracene aus Anthrachinonen

s. 1, 509

Natrium

Na

### Reduktive Kondensation

#### Glycerine und $\alpha$ -Oxyketone aus Ketonen und Carbonsäureestern

s. 2, 586

### Aethinylcarbinole aus Oxoverbindungen

s. 2, 587



### Tert. Alkohole aus Alkylcarbonaten

551 a.



p-Chlorbiphenyl, Aethylcarbonat u. trockenes, thiophenfreies Bzl. unter Rühren zum Sieden erhitzt, innerhalb 1 Stde. mit Na-Sand oder — bei kleineren Ansätzen — innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. mit Na-Schnitzeln versetzt u. unter Rühren 2 Stdn. — bei Verwendung von Na-Schnitzeln 12 Stdn. — unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Triphenylcarbinol. A: 35—40%, bei kleineren Ansätzen 47—55%. (A. A. Morton, J. R. Myles u. W. S. Emerson, Org. Synth. 23, 95 (1943).)

Alkali

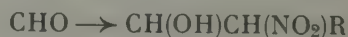
### Oxymethylierung von Phenolen

s. 1, 510. s. a. I. W. Ruderman, Am. Soc. 70, 1662 (1948)



### $\alpha$ -Nitroalkohole aus Aldehyden

s. 1, 511



Kalilauge

KOH

### Oxymethylierung

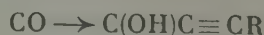
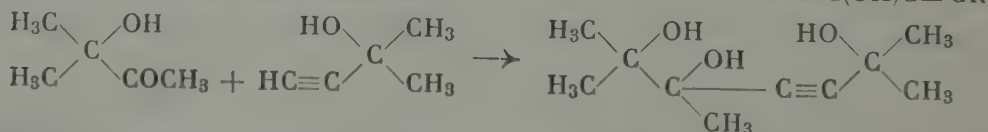
#### $\alpha$ -Methylencarbonsäuren

s. 2, 588



### Aethinylalkohole aus Ketonen

552.

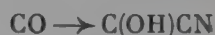


Dimethyläthinylcarbinol u. Dimethylacetylcarbinol in trockenem Ae. langsam zu einer gekühlten u. gerührten Suspension von KOH in

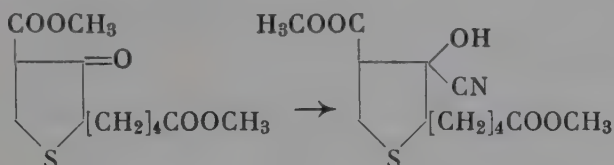


trockenem Ae. gegeben u. über Nacht stehengelassen → 2,3,6-Tri-methyl-4-heptin-2,3,6-triol. A: 93%. (V. I. Nikitin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 15, 408 (1945); C. A. 40, 4665, 5. S. a. I. N. Azerbaev, J. Gen. Chem. 15, 412 (1945); C. A. 40, 4683, 4.)

### Cyanhydrine aus Ketonen



553.



Zu einer Mischung von 2-( $\delta$ -Carbomethoxybutyl)-3-keto-4-carbomethoxythiophan u. fl. HCN bei 0° etwas 50%ig. KOH gegeben, 16 Std. bei 0° stehengelassen u. hierauf mit 85%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesäuert → 2-( $\delta$ -Carbomethoxybutyl)-3-oxy-3-cyan-4-carbomethoxythiophan. A: ca. 100%. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 167 (1947). W. B. s. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

Natrium/Alkohol

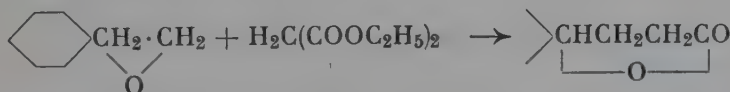
NaOR

### Lactone aus Oxidverbindungen

←

#### Aufbau um 2 C-Atome

554.



Zu einer kochenden Lsg. von Na-Malonester, aus trockenem Malonester u. Na in abs. Alk., innerhalb 2 Std. Styroloxyd getropft, unter Kochen 3 Std. weitergerührt, auf Zimmertemp. abgekühlt, unter Rühren wss. KOH-Lsg. zugegeben u. ebenfalls unter Rühren den Alk. abdestilliert →  $\gamma$ -Phenyl-butyrolacton. A: 72%. (W. B. s. R. R. Russell u. C. A. VanderWerf, Am. Soc. 69, 11 (1947).)

Kalium-tert. Amylat

KOR

### Aethinylalkohole aus Oxoverbindungen



s. 2, 593

Kaliumcarbonat

$\text{K}_2\text{CO}_3$

s. 2, 592

### Tetrahydrofurane

○

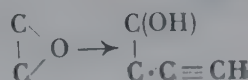
s. 2, 594

Natrium/fl. Ammoniak

$\text{Na/NH}_3$

### Acetylenalkohole aus Oxidverbindungen

s. 2, 589



## Aethinylalkohole aus Oxoverbindungen



s. 2, 590

### Natriumamid



s. 1, 512; 2, 591/2; s. a. R. M. Anker u. A. H. Cook, Soc. 1948, 806

## Austausch von Wasserstoff gegen Carboxyl



## Subst. Malonsäuremonoester

555.



Verfahren:  $\text{NaNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  wird mit Carbonsäureestern in abs. Ae. innerhalb 2 Min. umgesetzt, unter 15 min. Erwärmen auf dem Wasserbad  $\text{NH}_3$  durch Ae. ersetzt u. mit dem 10fachen Ueberschuß an festem  $\text{CO}_2$  unter Rühren behandelt. — B: Phenylelessigsäureäthylester  $\rightarrow$   $\alpha$ -Phenylmalonsäuremonoäthylester. A: 74%. — Substitution des  $\alpha$ -H-Atoms durch Phenyl begünstigt die Bildung des Esteranions, während Substitution durch Alkyl Amidbildung begünstigt. (W. B. s. C. R. Hauser, R. Levine u. R. F. Kibler, Am. Soc. 68, 26 (1946); Acetylen-carbonsäuren s. R. A. Raphael, Soc. 1947, 805.)

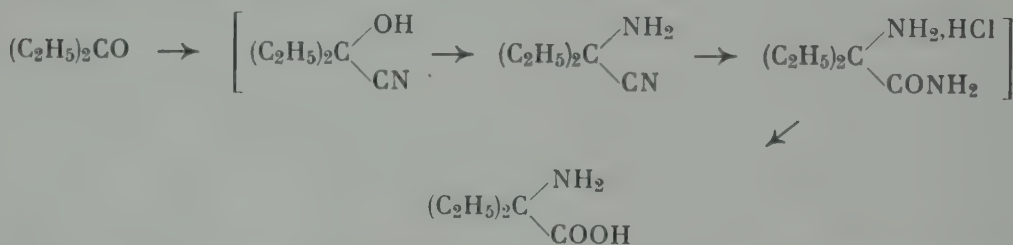
### Natriumcyanid



## Cyanhydrine aus Oxoverbindungen

## $\alpha$ -Aminocarbonsäuren

556.

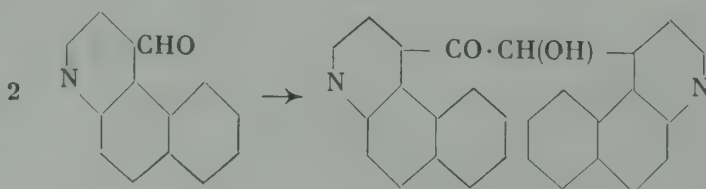


Zu einer wss. Lsg. von NaCN,  $\text{NH}_4$ -Chlorid u.  $\text{NH}_3$  unter Wasserkühlung eine Lsg. von Diäthylketon in Methanol gegeben, verschlossen 5 Stdn. auf  $55\text{--}60^\circ$  erwärmt, in Eis gekühlt, vorsichtig unter Eiskühlung zu konz. HCl gegeben, bei  $0\text{--}5^\circ$  mit HCl-Gas gesättigt, über Nacht stehen gelassen u.  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -äthylbuttersäure. A: 39–43%. (R. E. Steiger, Org. Synth. 22, 13 (1942). W. B. s. 24, 9 (1944). S. a. R. Gaudry, Can. J. Research, 24B, 309 (1946).)

## Benzoine aus Aldehyden



557.



1-Formylbenzo[f]chinolin in 95 %ig. Alk. mit einer wss. NaCN-Lsg. versetzt u. 30 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-(1-Benzo[f]chinolyglycolyl)-benzo[f]chinolin. A: 82 %. (R. E. Benson u. C. S. Hamilton, Am. Soc. 68, 2644 (1946).)

*Kaliumcyanid*

KCN

**Cyanhydrine aus Ketonen**

CO  $\rightarrow$  C(OH)CN

s. 2, 595

**$\alpha$ -Oxycarbonsäureester**

s. 2, 596

**Benzoine aus Aldehyden**

CH(OH)CO

s. 1, 513; 2, 597

**2,3-Dioxychinone**

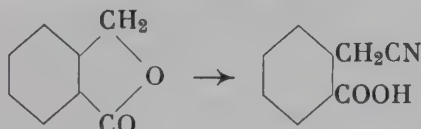
○

s. 1, 514/5; s. a. Chem. B. 80, 391 (1947)

**o-Carboxyphenylacetonitrile aus Phtaliden**

$\leftarrow$

558.



Eine Mischung von Phtalid u. pulverisiertem KCN unter Rühren 4—5 Stdn. auf 180—190° erhitzt  $\rightarrow$  o-Carboxyphenylacetonitril (Ausg. f. 195). A: 67—83 %. (C. C. Price u. R. G. Rogers, Org. Synth. 22, 30 (1942).)

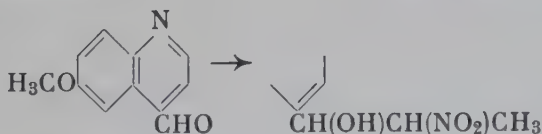
*Diäthylamin*

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH

**$\alpha$ -Nitroalkohole aus Aldehyden**

CHO  $\rightarrow$  CH(OH)CH(NO<sub>2</sub>)R

559.



Chininaldehyd in abs. Alk. unter Eiskühlung mit Nitroäthan u. etwas Diäthylamin versetzt, mit einem Kristall des Reaktionsprodukts geimpft u. 2 Tage bei Zimmertemp. stengelassen  $\rightarrow$  1-(6-Methoxy-4-chinoly)-2-nitro-1-propanol. A: 75 %. (W. B. s. M. Levitz u. M. T. Bogert, J. org. Chem. 10, 341 (1945).)

*Piperidin*

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N

**Subst. Glykolsäuren aus Ketonen**

CO  $\rightarrow$  C(OH)COOH

s. 1, 516

**Anlagerung von Benzylcyanid an Glyoxylsäuren**

$\leftarrow$

s. 1, 517

Kupfer, Magnesium

Cu, Mg

Synthesen mit N-disubst.

CO → CH(OH)R

3-Chlorpropylaminen

s. 1, 681; s. a. H. Gilman, F. J. Marshall u. R. A. Benkeser, Am. Soc. 68, 1849, (1946).

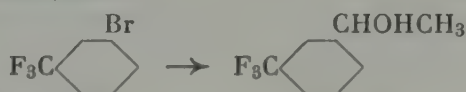
Magnesium

Mg

Sek. Alkohole aus Aldehyden

CHO → CH(OH)R

560.



Zur Grignard-Verbindung aus m-Brombenzotrifluorid u. Mg. in Ae. innerhalb 2 Stdn. bei 2—3° unter kräftigem Rühren eine Lsg. von Acetaldehyd in Ae. gegeben → m-Trifluoromethylphenyl-methylcarbinol. A: 79,5%. (M. W. Renoll, Am. Soc. 68, 1159 (1946); w. B. s. F. S. Prout, J. Cason u. A. W. Ingersoll, Am. Soc. 70, 298 (1948).)

Acetylenalkohole aus Oxoverbindungen

CO → C(OH)R

s. 2, 588/9 a. E. D. Venus-Danilova u. E. P. Brichko, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 17, 1549 (1947).

Tert. Alkohole aus Ketonen

s. 1, 680; 2, 782, 794; 3, 563; s. a. J. Jacques u. A. Horeau, Bl. 1946, 711

β-Oxycarbonsäureester

s. 1, 677

Tokopherol-Synthese

s. 1, 678

Getrennte Darst. des  
Grignard-Reagens

s. 1, 679

Sulfidalkohole

s. 1, 44

Tert. Alkohole aus Carbonsäuren

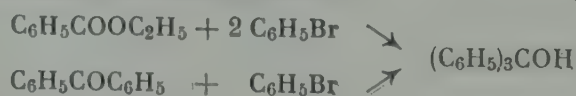
COOH → C(OH)R<sub>2</sub>

561. Bei der Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Carbonsäuren wird die Ausbeute dadurch verbessert, daß man die Carbonsäure in Bzl. zur, wie üblich, in Ae. hergestellten Grignard-Verbindung gibt, den Ae. abdestilliert u. dann 2 Stdn. unter Rückfluß kocht. Bei der Darst. von 2-Methyl-3-äthyl-3-pentanol erreicht man dadurch z. B. eine Steigerung der Ausbeute von 53 auf 70%. (R. C. Huston u. D. L. Bailey, Am. Soc. 68, 1382 (1946).)

Tert. Alkohole aus Carbonsäureestern

COOR → C(OH)R<sub>2</sub>

562.



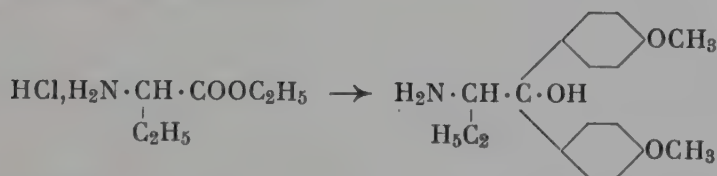


Zu Phenyl-Mg-bromid aus Brombenzol u. Mg. in trockenem Ae. innerhalb ca. 1 Stde. unter Kühlung mit W. Benzoessäureäthylester in trockenem Bzl. so zugegeben, daß die Mischung gelinde siedet, u. hierauf auf dem Dampfbad noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht → Triphenylcarbinol (s. a. 695). A: 89—93%. — Dieselben Ausbeuten werden auch mit Benzophenon u. der Hälfte an Grignard-Verbindung erzielt. (W. E. Bachmann u. H. P. Hetzner, Org. Synth. 23, 98 (1943).)

s. a. 1, 682, 752; 2, 800

**$\alpha$ -Amino-tert.-alkohole aus  
 $\alpha$ -Aminocarbonsäureestern**

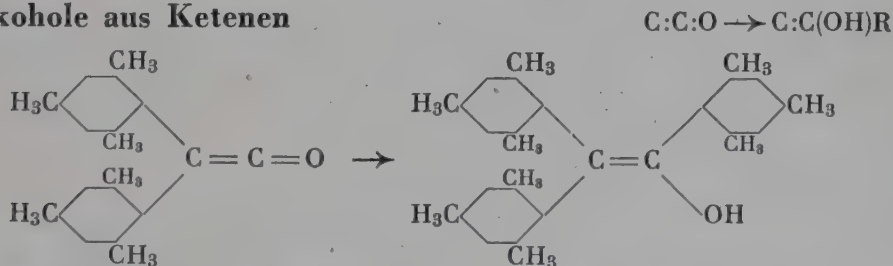
563.



Zur Grignard-Verbindung aus Mg u. p-Bromanisol in trockenem Ae.  $\alpha$ -Amino-n-buttersäureäthylester-hydrochlorid gegeben, den Ae. abdestilliert, durch Bzl. ersetzt u. 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht →  $\beta$ -Amino- $\alpha, \alpha$ -dianisyl-n-butanol-hydrochlorid (A: 64%), daraus mit  $\text{NH}_3$  die freie Base (Ausg. f. 598) (A: 92%). (A. E. W. Smith, Soc. 1946, 572.)

**Vinylalkohole aus Ketenen**

564.



Mesityl-Mg-bromid, aus Brommesitylen u. Mg. in trockenem Ae., u. 12 g Dimesitylketen in Ae. 2½ Stdn. unter Rückfluß gekocht, den Ae. durch Bzl. ersetzt u. weitere 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 10 g Trimesitylvinylalkohol. (R. C. Fuson, D. H. Chadwick u. M. L. Ward, Am. Soc. 68, 389 (1946).)

**Magnesiumamalgam**

Mg, Hg

**$\beta$ -Oxycarbonsäureester**

$\text{CO} \rightarrow \text{C(OH)R}$

s. 1, 677; Bl. 1947, 38

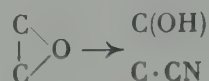
**Magnesium/Magnesiumjodid**

Mg/MgJ<sub>2</sub>

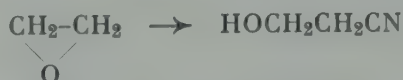
**Bimolekulare Reduktion von Aldehyden  
zu Glykolen**

←

s. 1, 689

*Magnesiumsulfat***Oxynitrile aus Oxidoverbindungen**

565.



Aethylenoxyd unter Schütteln u. Kühlen zu einer Lsg. von KCN u. Mg-Sulfat in W. gegeben u. 10—12 Stdn. unter Kühlen, gelegentlichem Schütteln u. evtl. Zugabe von Eis stehengelassen  $\rightarrow$   $\beta$ -Oxypropionitril. A: 85—90%. (A. P. Terentjev u. E. V. Vinogradova, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 14, 1044 (1944); C. A. 40, 7157, 4.)

*Calciumoxyd***Oxymethylierung**

s. 1, 575

*Calciumchlorid* **$\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -lactone****aus  $\beta$ -Oxyaldehyden**

s. 1, 518

*Zink***Reformatski-Synthese von Carbonsäureestern**

s. 1, 690/3; 2, 737, 801, 827; s. a. W. E. Bachmann und A. S. Dreiding, J. org. Chem. 13, 317 (1948)

 **$\gamma$ -Lactone aus  $\alpha$ -Ketoaldehyden**

s. 1, 694

*Aluminiumchlorid***Additionen bei Friedel-Crafts-Reaktionen****Alkohole aus Oxoverbindungen**

s. 2, 600, 664

**Friedel-Crafts-Synthesen****mit Bernsteinsäureanhydrid**

566. Zu einer Mischung von Diphenyläther, pulverisiertem Bernsteinsäureanhydrid u. thiophenfreiem Bzl. in 4 Portionen wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  gegeben, wobei das Reaktionsgefäß jeweils bis zum Abklingen der Reaktion leicht umgeschwenkt wurde, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. über Nacht abkühlen gelassen  $\rightarrow$   $\beta$ -(p-Phenoxybenzoyl)-propionsäure (Ausg. f. 57). A: 93%. (W. B. s. Huang-Minlon, Am. Soc. 68, 2487 (1946); s. 1, 519; 2, 601; s. a. R. E. Lutz u. G. W. Seoft, J. org. Chem. 13, 284 (1948), Acetamidoverbindung s. L. E. Miller u. E. L. Morello, Am. Soc. 70, 1800 (1948).)

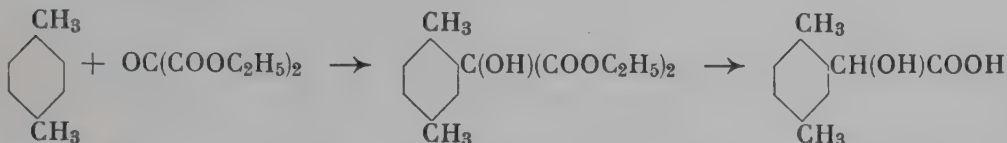
Zinn(IV)-chlorid

SnCl<sub>4</sub>

**$\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren aus  
Oxomalonsäureestern über  
Aryloxymalonsäureester**

←

567.



Xylol u. Oxomalonsäureäthylester unter Feuchtigkeitsausschluß, Kühlen mit Eiswasser u. kräftigem Rühren tropfenweise mit SnCl<sub>4</sub> versetzt, das Kühlbad entfernt u. 3 Stdn. weitergerührt  $\rightarrow$  2,5-Dimethylphenyloxymalonsäureäthylester (A: 51,5—57%) mit wss. KOH 5 Stdn. auf dem Dampfbad erwärmt, mit Ae. extrahiert, mit konz. HCl angesäuert u. ca. 2 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rühren erwärmt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufgehört hat  $\rightarrow$  2,5-Dimethylmandelsäure (A: 63—70%). Die Methode ist allgemein anwendbar. (J. L. Riebsomer u. J. Irvine, Org. Synth. 25, 33 (1945).)

Kalium-di-hydrogen-phosphat

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>**Cyanhydrine aus Oxoverbindungen**CO  $\rightarrow$  C(OH)CN

s. 1, 520; s. a. J. Colonge, L. Watteau u. L. Cumet, Bl. 1947, 245

Ammoniumchlorid

NH<sub>4</sub>Cl

s. 1, 521

**Anlagerung an Stickstoff und Kohlenstoff**CC  $\downarrow$  NC

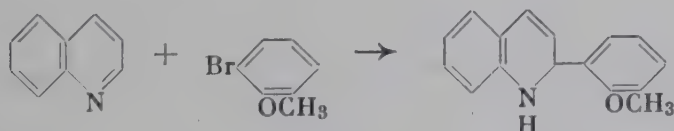
Lithium

Li

**2-subst. 1,2-Dihydrochinoline aus  
Chinolenen**

←

568.



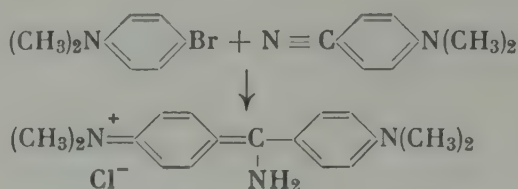
Zu einer äther. Lsg. von o-Methoxyphenyl-Li aus o-Bromanisol u. Li tropfenweise unter Rühren Chinolin in Ae. gegeben u. noch 15 Min. weitergerührt  $\rightarrow$  2-o-Methoxyphenyl-1,2-dihydrochinolin. A: 68%. (T. A. Geißman u. a., J. org. Chem. 11, 748 (1946).)

**Ketone aus Nitrilen**CN  $\rightarrow$  COR

s. 1, 522

## Auramine

569.



Zu p-Dimethylaminophenyl-Li aus 14,5 g p-Brom-dimethylanilin u. Li in abs. Ae. unter geringem N<sub>2</sub>-Ueberdruck u. kräftigem Rühren 10,5 g p-Dimethylaminobenzonitril in trockenem Ae. gegeben, 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht, 16 Std. bei Zimmertemp. stehengelassen u. mit Eis-Ammoniumchlorid-Lsg. geschüttelt → 19 g Auramin-chlorhydrat·H<sub>2</sub>O. (W. B. s. L. Hellerman u. a., Am. Soc. 68, 1890 (1946).)

## Triazinring

s. 1, 285

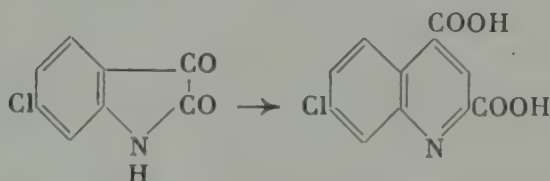
## Natronlauge

 $\text{NaOH}$ 

## Chinoline aus Isatinen

## Pfitzinger-Borsche-Synthese

570.



Fein gemahlenes 6-Chlorisatin mit Brenztraubensäure in NaOH 14 Stdn. stehengelassen u.  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht  $\rightarrow$  7-Chlorchinolin-2,4-dicarbonsäure. A: 95%. (A. E. Senear, H. Sargent, J. F. Mead u. J. B. Koepfli, Am. Soc. 68, 2695 (1946). W. B. s. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

## Kalilauge

## КОН

571. 2-Phenyl-chinolin-4-carbonsäuren wurden nach *Pfitzinger-Borsche* dargestellt, wobei überschüssige 30—33%ig. KOH, genügend Alk. zur Lsg. des Isatin-alkali-salzes u. das Keton im Ueberschuß verwendet wurden. Diese Methode gibt gute Ausbeuten. Die *Döbner-Miller*-Synthese aus Brenztraubensäure, Benzaldehyden u. Anilinen gibt schlechte Ausbeuten, wurde aber bevorzugt, wenn die Ausgangsmaterialien gut erhältlich waren. (B. s. R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1814 (1946).)

s. a. 1, 555; 2, 602/3, 761; A. M. Dowell, jr., H. S. McCullough u. P. K. Calaway, Am. Soc. 70, 226 (1948); Buu-Hoi u. R. Royer, Soc. 1948, 106

## Kaliumcarbonat

 $K_2CO_3$ 

S. 2, 604



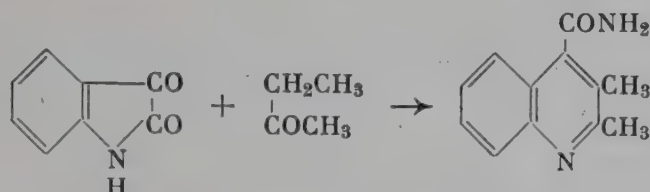
Ammoniak

NH<sub>3</sub>

# Chinolincarbonsäureamide aus Isatinen

←

572.



12 g Isatin u. Methyläthylketon mit wss. NH<sub>3</sub> (D. 0,880) in einer Druckflasche 8 Stdn. auf 100° erhitzt → 15 g 2,3-Dimethylchinolin-4-carbonsäureamid. (V. A. Petrow, Soc. 1945, 18.)

# Dithioisindigo aus Phtalonitril

←

s. 1, 525

Magnesium

Mg

# Ketone aus Nitrilen

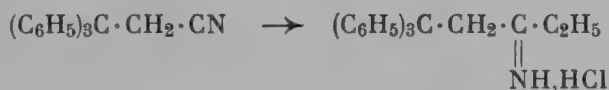
CN → COR

s. 1, 523/4; 2, 605, 699

# Ketimine aus Nitrilen

CN → C(:NH)R

573.



Zu Aethyl-Mg-bromid aus Aethylbromid u. Mg in Ae. eine Suspension von Triphenylpropionitril in trockenem Xylol gegeben, nach Abdestillieren des Ae. mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht, bei -5° vorsichtig mit NH<sub>4</sub>Cl-Eis hydrolysiert, ausgeäthert, die Ae.-Xylol-Lsg. bei 0° mit wasserfreiem NaSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert u. mit trockenem HCl gesättigt → Aethyl-β,β,β-triphenyläthylketiminhydrochlorid. A: 88%. (W. B. s. R. L. Garner u. L. Hellerman, Am. Soc. 68, 823 (1946). S. a. H. L. Lochte u. a., Am. Soc. 70, 2012 (1948).)

Zink

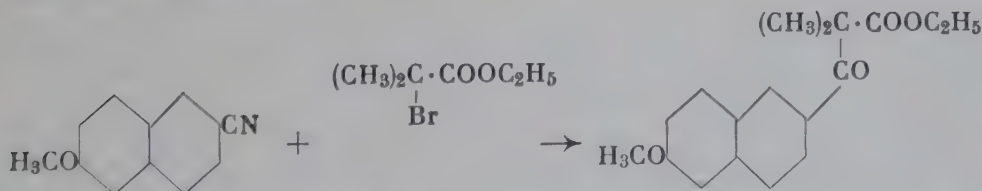
Zn

# β-Ketocarbonsäureester aus Nitrilen

←

# Blaisesche Reaktion

574.



2-Cyan-6-methoxynaphtalin u. α-Bromisobuttersäureäthylester in Bzl. in Ggw. von Zn → α-(6-Methoxynaphtoyl)-isobuttersäure-äthylester. A: 70%. (W. B. s. A. Horeau u. J. Jacques, C. r. 222, 1113 (1946); Bl. 1947, 58.)

Zinkchlorid

ZnCl<sub>2</sub>**Hoesch-Synthese von Ketonen**

←

s. 1, 618; 2, 606/7

**Anlagerung an Schwefel und Kohlenstoff**CC  $\Downarrow$  SC

Natronlauge

NaOH

**Thiazin- aus Thiazolring**

←

**Thiazolring-Oeffnung**

s. 2, 608

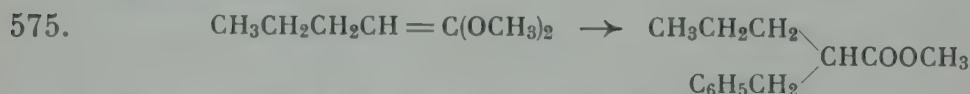
**Anlagerung an Kohlenstoff**CC  $\Downarrow$  CC

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

**Einführung der Carboxylgruppe  
in den Pyrazolring**H  $\rightarrow$  COOH

s. 1, 530

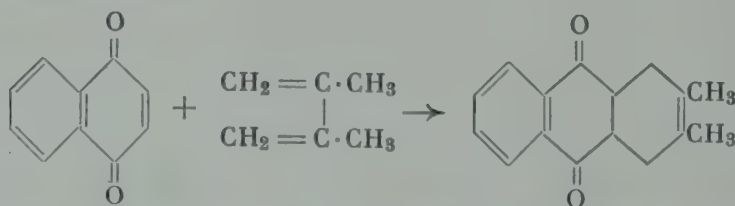
 **$\alpha$ -subst. Carbonsäureester aus  
Ketenacetalen**C:C(OR)<sub>2</sub>  $\rightarrow$  CRCOOR

Eine Mischung von n-Propylketen-dimethylacetal (Darst. s. 747) u. Benzylbromid 5 Stdn. erhitzt, wobei bei 140° Badtemp. Methylbromid destilliert  $\rightarrow$   $\alpha$ -Benzylvaleriansäuremethylester. A: 83%. (W. B. s. S. M. McElvain, R. E. Kent u. C. L. Stevens, Am. Soc. 68, 1922 (1946).)

**Dien-Synthese  
Diels-Alder-Reaktion**

○

576.



1,4-Naphtochinon u. 2,3-Dimethylbutadien-1,3 (Darst. s. 731) in Alk. 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2,3-Dimethyltetrahydroanthraquinon (Ausg. f. 705). A: 96%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 22, 37 (1942).)

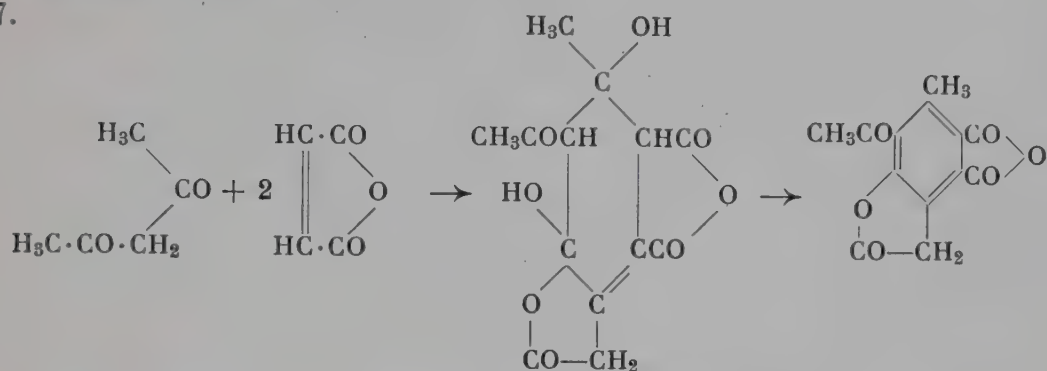
s. a. 1, 526/9; 2, 609/11

**Synthese von****Ring-di-carbonsäuren nach Alder-Rickert**

s. 3, 704

## Benzolring-Synthese

577.

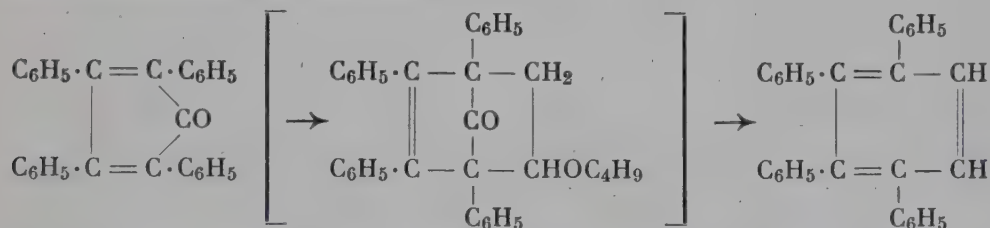


Acetylaceton u. Maleinsäureanhydrid 2 Wochen auf 75° erwärmt → Addukt (A: 60–70%), davon 20 g unterhalb 40° in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst u. nach ½ Stde. aufgearbeitet → 14,7 g 7-Acetyl-6-methylisocumaranon-4,5-dicarbonsäureanhydrid. — Mit Acetessigester kann eine entsprechende Synthese durchgeführt werden. (E. Berner, Soc. 1946, 1052.)

## Ringerweiterung zu Benzolderivaten

←

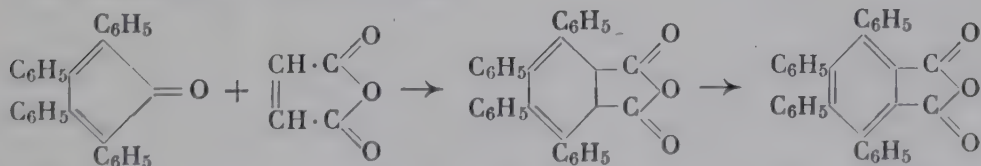
578.



Cyclone geben beim Erhitzen mit Vinyl-äthern oder -estern Benzolringe, während bei der Reaktion mit Allylderivaten die zuerst entstehende Endocarbonylbrücke beständig ist u. unter analogen Bedingungen nicht abgespalten wird. — B: Tetracyclon u. Vinylbutyläther in Bzl. 8 Stdn. im Einschlußrohr auf 170–180° bis zur Farblosigkeit erhitzt → 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol. A: 73,3%. (W. B. s. V. S. Abramov, Bull. acad. sci. U.R.S.S., Classe sci. chim. 1945, 330; C. A. 40, 5024, 5.)

## mit separater Dehydrierung

579.



Tetraphenylcyclopentadienon (Darst. s. 618) u. Maleinsäureanhydrid mit Brombenzol versetzt u. 3½ Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht → Tetraphenyldihydrophthalsäureanhydrid (A: fast 100%) mit einer Lsg. von Br<sub>2</sub> in Brombenzol versetzt, durch Schütteln gut gemischt u. nach Abklingen der ersten Reaktion 3

Stdn. gelinde unter Rückfluß gekocht → Tetraphenylphtalsäureanhydrid. A: 87—89%. (O. Grummitt, Org. Synth. 23, 93 (1943).)

### Azulene aus Indanen

s. 2, 612

### Pyridinring

s. 1, 531

### Pyrazole

s. 3, 283

### Pyrazol-o-dialdehyde

s. 1, 532

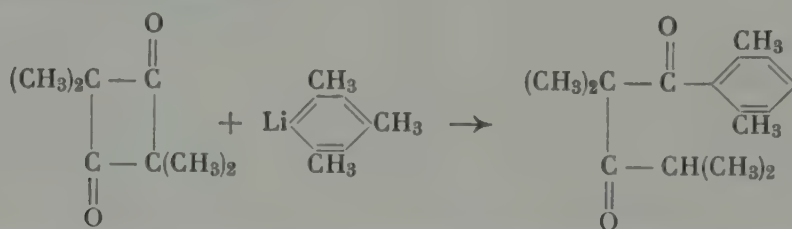
### Pyrazolenin-carbonsäuren

s. 1, 533

### Lithium

### Spaltung von $\beta$ -Diketonen

580.

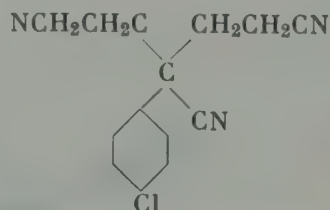


Tetramethyl-1,3-cyclobutandion wird ebenso wie offene  $\beta$ -Diketone durch Behandlung mit Organo-Mg- oder -Li-Verbindungen gespalten. – B: Tetramethyl-1,3-cyclobutandion mit Mesityl-Li aus Brommesytilen u. Li in Ae. über Nacht stehengelassen → Dimethyl-isobutyryl-mesityl-methan. A: 75%. (W. B. s. J. L. E. Erikson u. G. C. Kitchens, Am. Soc. 68, 492 (1946).)

### Alkalien

### Cyanäthylierung

581.



p-Chlorbenzylecyanid u. Acrylonitril in Ggw. von starken Alkalien →  $\gamma$ -p-Chlorphenyl- $\gamma$ -cyanopimelonitril. A: 80%. (W. B. s. M. Rubin u. H. Wishinsky, Am. Soc. 68, 828 (1946). Methode s. Bruson u. Riener, Am. Soc. 65, 23 (1943). Am. Soc. 65, 23 (1943); 70, 214 (1948).)



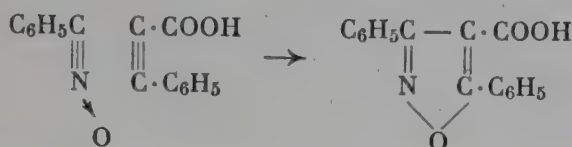
Natronlauge

NaOH

**Isoxazole**

○

582.



Phenylpropioisäure u. Benzonitriloxyd (Darst. s. 411) in Alk. mit einigen Tropfen 20%ig. NaOH versetzt  $\rightarrow$   $\alpha,\gamma$ -Diphenylisoxazol- $\beta$ -carbonsäure. A: 58%. (W. B., auch Synthesen mit Nitrolsäuren, s. A. Quilico u. G. Speroni, G. 76, 148, 200 (1946).)

Natrium/Alkohol

NaOR

**Nitromethylverbindungen aus Aethylenderivaten**C:C  $\rightarrow$  CHC(CH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)

s. 1, 535

**Michael-Reaktion**

←

s. 2, 613

**Benzolring-Synthese**

○

s. 2, 648

 **$\alpha$ -Pyrone**

s. 2, 614

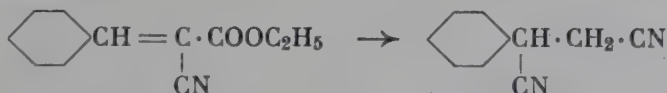
Kaliumcyanid

KCN

**Bernsteinsäurederivate aus  $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\alpha$ -cyan-carbonsäureestern**

←

583.



$\alpha$ -Cyanzimtsäureäthylester u. KCN in 90%ig. Alk. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Phenylbernsteinsäurenitril. A: 64%. (D. T. Mowry, Am. Soc. 68, 2108 (1946); s. a. R. K. Ray u. B. K. Bhattacharyya, J. Indian Chem. Soc. 23, 469 (1946).)

Kupfer

Cu

**Cyclopropane aus Aethylenderivaten**

○

s. 2, 615

Kupfer(I)-bromid/Magnesium

CuBr/Mg

**Einführung von angularen Methylgruppen**H  $\rightarrow$  CH<sub>3</sub>

s. 1, 536

Kupfer(1)-jodid/Magnesium

CuJ/Mg

 $\beta,\beta$ -Dialkylbuttersäuren aus  
Alkylidencyanessigestern $\leftarrow$ Die Reaktion von Grignard-Reagenzien mit  
hochaktiven Doppelbindungen

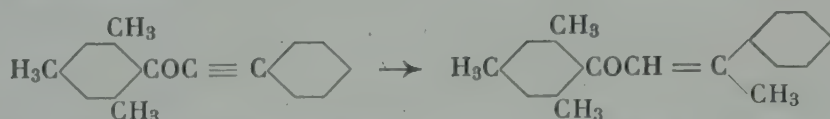
s. 2, 616

Magnesium

Mg

Homologe Aethylenderivate aus  
AcetylenderivatenC : C  $\rightarrow$  CH:CR

584.



Mesityl-phenylacetylen u. Methyl-Mg-jodid, aus Mg u. Methyljodid, in Ae. 15 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\beta$ -Methylbenzalacetomesitylen. A: 73%. (W. B. s. R. C. Fuson u. J. S. Meek, J. org. Chem. 10, 551 (1945).)

Spaltung von  $\beta$ -Diketonen

C

s. 3, 580

Aluminiumoxyd-Siliciumdioxid

 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 

Kernalkylierung mit Aethylenderivaten

H  $\rightarrow$  R

585. Benzol u. Aethylen bei 430–500° u. 50–75 lb./sq. in ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. über einen  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator geleitet  $\rightarrow$  Aethylbenzol. Umsatz: ca. 20%. A: ca. 80%. (W. B. s. A. A. O'Kelly, J. Kellett u. J. Plucker, Ind. Eng. Chem. 39, 154 (1947).)

Aluminiumchlorid

 $\text{AlCl}_3$ Anlagerung von Halogeniden an die  
Kohlenstoff-DoppelbindungC:C  $\rightarrow$  CHalCR

586.



tert.-Butylchlorid u. cis-Dichloräthylen mit  $\text{AlCl}_3$  bei  $-15^\circ$  bis  $10^\circ$  innerhalb 20 Min. umgesetzt  $\rightarrow$  1,1,2-Trichlor-3,3-dimethylbutan. A: 75%. (W. B. s. L. Schmerling, Am. Soc. 68, 1655, 1650 (1946).)

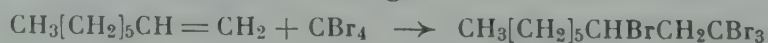
 $\beta$ -Halogenketone aus AethylenderivatenC:C  $\rightarrow$  CHalC(COR)

s. 2, 617. s. a. E. R. H. Jones u. a., Soc. 1948, 278

Acylperoxyde

 $(\text{RCOO})_2$ Anlagerung von Halogeniden  
an die Kohlenstoff-DoppelbindungC:C  $\rightarrow$  CHalCR

587.



$\text{CBr}_4$  u.  $\text{CHBr}_3$  können sich in Ggw. von Diacylperoxyden oder unter Belichtung an Olefine anlagern. — B: 1-Octen u.  $\text{CBr}_4$  7 Stdn. unter Belichtung auf  $75^\circ$  erwärmt  $\rightarrow$  1,1,1,3-Tetrabrom-n-nonan. A: 88%. (W. B. s. M. Kharasch, E. V. Jensen u. W. H. Urry, Am. Soc. 68, 154 (1946).)

Nickelcarbonyl

$\text{Ni}(\text{CO})_4$

Acrylsäurederivate

$\leftarrow$

588.  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  tropfenweise zu einer Mischung von Aethylalkohol u. konz.  $\text{HCl}$ , die mit Acetylen gesättigt war, gegeben  $\rightarrow$  Acrylsäureäthylester. A: fast quantitativ. Weitere Ester können mit anderen Alkoholen erhalten werden, Acrylsäureamide mit Aminen u. Acrylsäure selbst mit  $\text{H}_2\text{O}$ . Alle Reaktionen verlaufen praktisch quantitativ. Ni-Carbonyl kann durch Co-Carbonyl ersetzt werden. (Reppe, Modern Plastics, 23, Nr. 3. 162, 210 (1945); C. A. 40, 1449, 4.)

## Umlagerung

Typus Wasserstoff/Kohlenstoff

CC  $\curvearrowright$  HC

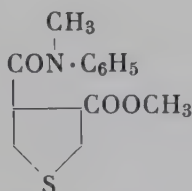
Natrium/Alkohol

$\text{NaOR}$

cis-trans-Umlagerung

$\leftarrow$

589.



Eine Lsg. von cis-4-(N-Methylcarbanilido)-3-carbomethoxythiophan in einer Lsg. von Na in Methanol  $2\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  trans-4-(N-Methylcarbanilido)-3-carbomethoxythiophan. A: 92%. (B. R. Baker u. a., J. org. Chem. 12, 174 (1947). W. B., auch trans-cis-Umlagerung, s. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.) Umlagerung mit methanol. KOH s. W. E. Bachmann u. L. B. Scott, Am. Soc. 70, 1462 (1948).)

Epimerisierung von Steroiden

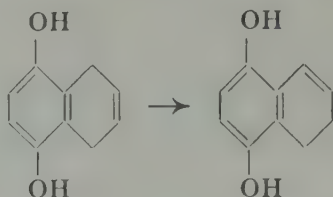
S. 2, 618

Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung

$\leftarrow$

Umlagerung zu konjugierten  
Doppelbindungen

590.

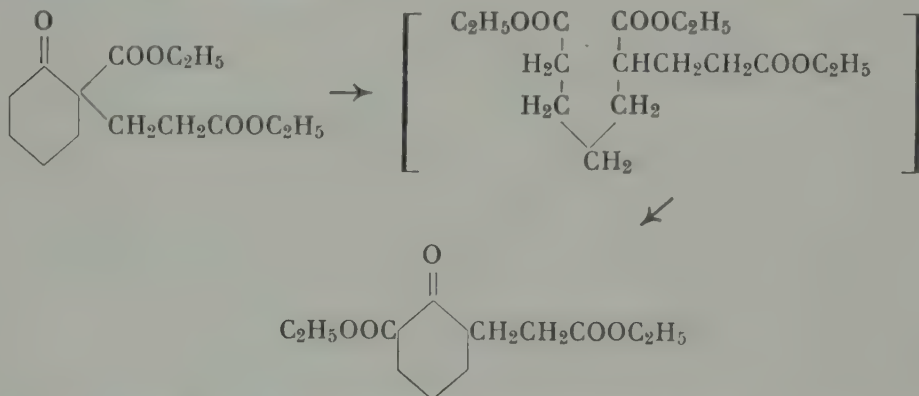


1,4-Dihydro- $\alpha$ -naphthohydrochinon-dimethyläther mit Na-Methylat in Methanol 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 130° erhitzt  $\rightarrow$  1,2-Dihydro- $\alpha$ -naphthohydrochinon-dimethyläther. A: quantitativ. (A. P. Terentjev u. P. P. Schavalova, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), **15**, 142 (1945); C. A. **40**, 1821, 9.)

**gleichzeitige Alkylierung**  
s. **3**, 675

### Stellungswechsel von Substituenten cyclischer Verbindungen

591.



Eine Mischung von 2-Carbäthoxycyclohexanon-2- $\beta$ -propionsäureäthylester u. alkoh. Na-Aethylat 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  6-Carbäthoxycyclohexanon-2- $\beta$ -propionsäureäthylester. A: 70 %. (H. T. Openshaw u. R. Robinson, Soc. **1937**, 941. W. B., auch Isolierung des Zwischenprodukts, s. Soc. **1946**, 910, 912.)

Natriumacetat

 $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ 

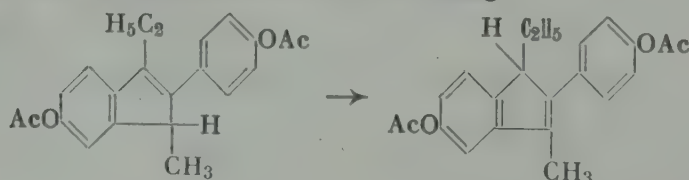
**Epimerisierung von Steroiden**  
s. **1**, 233

Pyridin

 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 

### Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung

592.





1-Methyl-2-(p-acetoxyphenyl)-3-äthyl-6-acetoxy-inden in Pyridin  $4\frac{1}{2}$  Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt  $\rightarrow$  1-Aethyl-2-(p-acetoxyphenyl)-3-methyl-5-acetoxy-inden. A: 74%. Die Verschiebung der Doppelbindung ist reversibel. (W. B. s. E. Adler u. B. Hägglund, Ark. Kemi, 19 A. Nr. 23 (1945).)

Bariumhydroxyd

$Ba(OH)_2$

Epimerisierung von Kohlehydraten

s. 2, 837

$\leftarrow$

Zinkchlorid

$ZnCl_2$

s. 2, 838

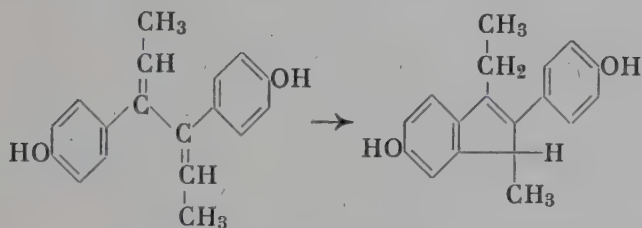
Borfluorid

$BF_3$

Indene

$\bigcirc$

593.



In eine Lsg. von 3,4-Di-(p-oxyphenyl)-hexadien-2,4 in Chlf. unter Kühlung mit Eiswasser 12 Min. bis zur Sättigung  $BF_3$  eingeleitet u. noch 18 Min. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  1-Methyl-2-(p-oxyphenyl)-3-äthyl-6-oxyinden. Roh-A: 92%. (W. B. s. E. Adler u. B. Hägglund, Ark. Kemi, 19 A, Nr. 23 (1945).)

Aluminium-chrom-oxyd-Katalysator

$Cr_2O_3, Al_2O_3$

Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung

$\leftarrow$

Umlagerung zu konjugierten  
Doppelbindungen

s. 2, 619

Nickel

Ni

s. 2, 620

Palladium

Pd

Umlagerung zum ar. System

s. 2, 801

## Typus Sauerstoff/Kohlenstoff

CC ↷ OC

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

## Claisen-Umlagerung

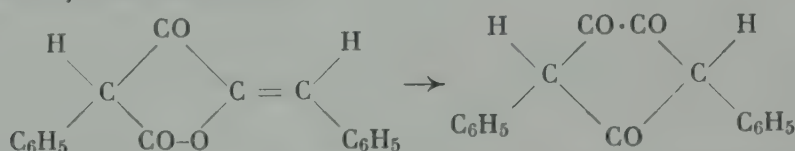
o-Allylbenzole aus Allyläthern

ArCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>

s. 2, 621

1,2,4-Cyclopentantrione  
aus β-Keto-γ-enol-lactonen

594.



iso-Oxalyl-dibenzyl-keton im CO<sub>2</sub>-Strom bei 40 mm u. 271° sublimiert → Oxalyl-dibenzyl-keton. A: ausgezeichnet. — Die Umlagerung ist reversibel. (A. Schönberg u. Aly Sina, Soc. 1946, 601.)

Kalilauge

KOH

Benzilsäuren aus Benzoinen über Benzile

(Ar)<sub>2</sub>C(OH)COOH

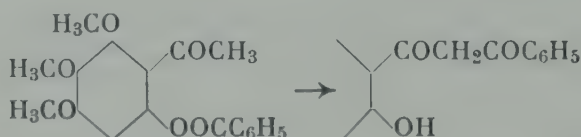
s. 2, 622

Natriumamid

NaNH<sub>2</sub>

## o-Oxy-β-diketone aus o-Acoxyketonen

595.

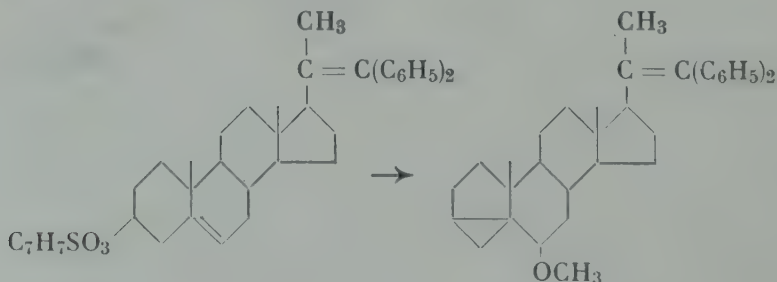


2 g 2-Benzoyloxy-4,5,6-trimethoxyacetophenon mit NaNH<sub>2</sub> in Toluol 4 Stdn. auf 100° erhitzt → 1,2 g 1-Phenyl-3-(2-oxy-4,5,6-trimethoxyphenyl)-1,3-propandion. (W. B. s. V. D. Nageswara Sastri u. T. R. Seshadri, Proc. Indian Acad. Sci. 23 A, 262 (1946); C. A. 41, 449a.)

Kaliumacetat

K(CH<sub>3</sub>COO)i-Aether aus Tosylaten bei gleichzeitiger  
Umlagerung

596.



3-p-Toluolsulfonoxo-22,22-diphenyl-bisnor-5,20-choladien mit geschmolzenem K-Acetat in trockenem Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 1,1-Diphenyl-2-methyl-2-(6-methoxy-ätio-i-cholenyl)-äthylen. A: 83%. — Diese Umlagerung, die wieder rückgängig zu machen ist, kann zum Schutz der 3-Oxy-Gruppe u. der 5,6-Doppelbindung, in Fällen, wo diese nicht selektiv bromiert werden kann, dienen. (W. B. s. B. Riegel u. E. W. Meyer, Am. Soc. 68, 1097 (1946).)

Aluminiumchlorid

$AlCl_3$

**Phenolketone aus Phenolestern**

←

**Friessche Verschiebung**

s. 1, 537/8; 2, 623

Schwefelsäure

$H_2SO_4$

**Umlagerung zu konjugierten**

←

**Mehrfachbindungen**

s. 2, 624/5

**Allylumlagerung**

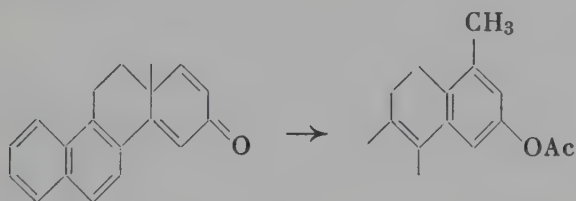
←

s. 2, 626

**Dienon-Phenol-Umlagerung**

←

597.



Zu einer Lsg. von 3-Keto-12a-methyl-3,11,12,12a-tetrahydrochrysen in Acetanhydrid eine kalte Lsg. von konz.  $H_2SO_4$  in Acetanhydrid gegeben u.  $4\frac{1}{2}$  Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen → 3-Acetoxy-1-methyl-11,12-dihydrochrysen. A: 88%. — Ueberschreitet die  $H_2SO_4$ -Menge einen bestimmten Betrag, dann sinkt die Ausbeute. (A. L. Wilds u. C. Djerassi, Am. Soc. 68, 1715 (1946); w. B. s. 68, 1712; R.T. Arnold, J. S. Buckley, jr. u. J. Richter, Am. Soc. 69, 2322 (1947).)

**Typus Stickstoff/Kohlenstoff**

CC ↷ NC

Salzsäure

HCl

**Benzidin-Umlagerung**

←

s. 2, 627

**Typus Halogen/Kohlenstoff** $CC \curvearrowright HalC$ *Magnesium**Mg***Stellungswechsel von Substituenten**

←

**ar. Kerne**

s. 2, 628

**Typus Kohlenstoff/Kohlenstoff** $CC \curvearrowright CC$ *Kalilauge**KOH***Ringerweiterung bei Heterocyclen**

←

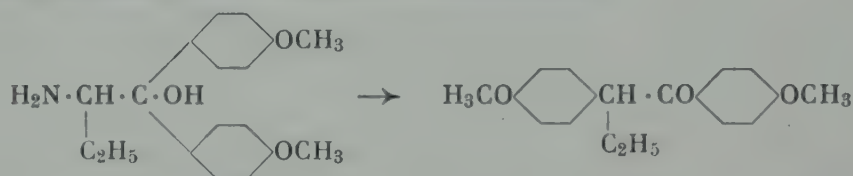
**Dibenzo-monothianaphtryrone**

s. 2, 629

*Natriumnitrit**NaNO<sub>2</sub>***Desoxybenzoine aus  $\alpha$ -Amino-tert.-alkoholen**

←

598.



$\beta$ -Amino- $\alpha,\alpha$ -dianisyl-n-butanol (Darst. s. 564) in 25% ig. Essigsäure bei 0° unter Rühren mit einer wss. NaNO<sub>2</sub>-Lsg. versetzt u. 4 Stdn. bei Zimmertemp. stengelassen  $\rightarrow$   $\alpha$ -Aethyldesoxyanisoin. A: 90%. (A. E. W. Smith, Soc. 1946, 572.)

**Ringerweiterung bei Isocyclen**

←

s. 1, 539—41

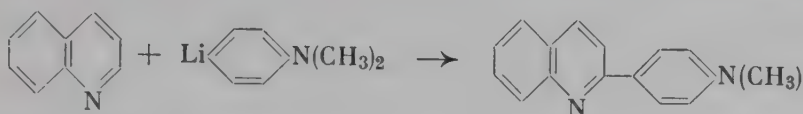
*Platin-Kohle**Pt-C*

s. 1, 732

**Austausch****Wasserstoff** $CC \nmid H$ *Lithium**Li***2-Arylchinoline aus Chinolinen** $H \rightarrow Ar$



599.



Eine äther. Lsg. von Chinolinen wird bei 0° unter N<sub>2</sub> allmählich innerhalb 5—10 Min. zu einem kleinen Ueberschuß von p-Dimethylaminophenyl-Li in Ae. gegeben u. weitere 15—40 Min. gerührt → 2-p-Dimethylaminophenyl-chinoline. A: 50—65%. (B. s. H. Gilman, J. L. Towle u. S. M. Spatz, Am. Soc. 68, 2017.)

*Kaliumcyanid*

KCN

**Einführung der Nitrilgruppe in ar. Kerne,  
gleichzeitig Austausch von Nitrogruppen  
gegen Methoxyl**

←

600.



m-Dinitrobenzol mit KCN in Methanol-W. 2 Stdn. bei 40° gerührt u. hierauf 2—3 Tage bei Zimmertemp. stengelassen → 2-Nitro-6-methoxybenzonitril (Ausg. f. 179). A: 22—23%. (A. Russell u. W. G. Tebbens, Org. Synth. 22, 35 (1942).)

*Aluminiumchlorid*AlCl<sub>3</sub>

**Oxydativer Ringschluß bei Friedel-Crafts-Reaktionen**

○

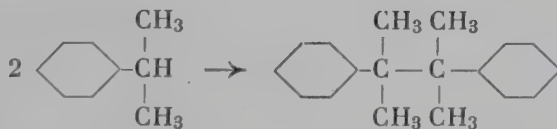
s. 2, 749

*Acylperoxyde*(RCOO)<sub>2</sub>

**Oxydative Dimerisierung**

2 R → R·R

601.



Mit Hilfe von Peroxyden, besonders Diacetylperoxyd, können Dimerisierungen durchgeführt werden, wobei 2 aktivierte H-Atome aus dem monomeren Molekül austreten. B: Diacetylperoxyd u. Chloressigsäure in der Hitze → Dichlorbernsteinsäure. — Entsprechend: Diacetylperoxyd u. Isopropylbenzol → 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan. (W. B. s. M. S. Kharasch u. a., J. org. Chem. 10, 386—406.)

*p-Nitrosodimethylanilin*

←

s. 2, 630

## Wasserstoffperoxyd

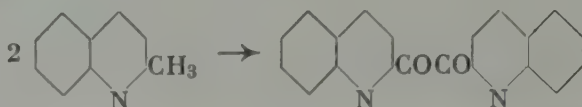
 $H_2O_2$ 

s. 2, 631

## Selendioxyd

 $SeO_2$  $\alpha$ -Diketone

602.



Chinaldin in Dioxan innerhalb 15 Min. unter Erwärmen auf dem Dampfbad zu altem  $SeO_2$  in Dioxan-W. gegeben u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Chinaldil. A: 91%. (F. Linsker u. R. L. Evans, Am. Soc. 68, 947 (1946); vgl. Synth. Meth. 1, 163.)

## Chlorschwefel

 $S_2Cl_2$ 

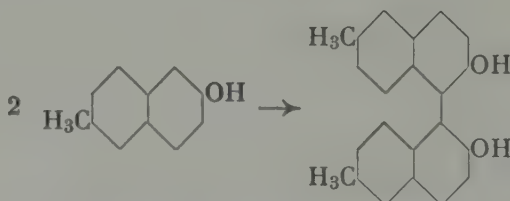
s. 2, 632

## Eisen(III)-verbindungen

 $Fe^{+++}$ 

## Diaryle

603.



Zu einer Lsg. von 6-Methyl-2-naphtol in Na-Carbonat in der Siedehitze eine Lsg. von  $FeCl_3$  in HCl unter Rühren in kleinen Portionen gegeben u. hierauf  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stdn. gekocht  $\rightarrow$  6,6'-Dimethyl-2,2'-dioxy-1,1'-dinaphtyl. A: 75%. (R. Royer, Ann. chim. [12] 1, 429 (1946).)

s. a. 2, 633

## Sauerstoff †

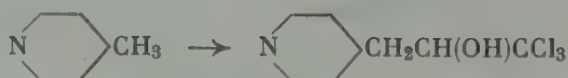
CC † O

## Ohne Hilfsstoffe

o. H.

## Chloralkondensation

604.



Zu einer Mischung von  $\gamma$ -Picolin, Entfärbungskohle „Nuchar“ u. „Filter-Cel“ (zur besseren Aufarbeitung) unter kräftigem Rühren langsam Chloral gegeben, 4 Tage auf  $40^\circ$  und 1 Tag auf  $70^\circ$  erwärmt  $\rightarrow$  1-(4-

Pyridyl)-2-oxy-3,3,3-trichlorprovan (Ausg. f. 723). A: 65–70%. (M. Kleiman u. S. Weinhouse, J. org. Chem. 10, 562 (1945).)

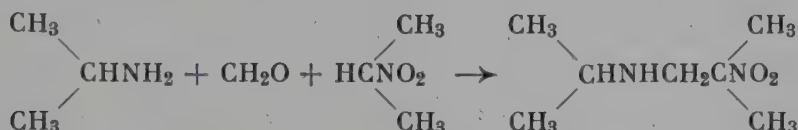
## Mannich-Reaktionen mit Formaldehyd



### Aminomethylierung

#### Nitramine

605.



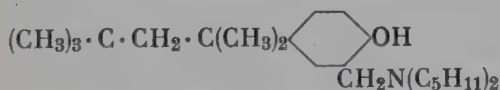
Prim. u. sek. Amine geben mit Nitroparaffinen u. Formaldehyd Nitramine. Ar. Amine reagieren teilweise u. nur in Ggw. eines starken basischen Katalysators, wie z. B. Triton B. — B: Isopropylamin unter Rühren unterhalb 25° langsam mit 36%ig. wss. Formaldehyd versetzt, 2-Nitropropan auf einmal zugegeben, 30 Min. ohne Kühlung weitergerührt, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt, bis zur Lsg. weitergerührt, die nichtwäßrige Schicht abgetrennt u. noch 5 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen → N-(2-Nitroisobutyl)-iso-propylamin. A: 76%. (W. B. s. M. Senkus, Am. Soc. 68, 10 (1946); H. G. Johnson, Am. Soc. 68, 12, 14 (1946).)

### α-subst. Acrylsäuren aus subst.

#### Malonsäuren

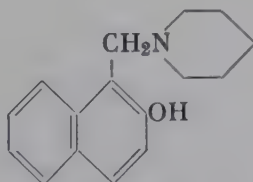
s. 1, 767

606.



Phenole mit wenigstens einer freien o- oder p-Stellung werden mit 37%ig. Formaldehyd oder Paraformaldehyd u. aliphat. Aminen in Alk. 1 Stde. stehengelassen u. hierauf 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. — B: 4-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-phenol → α-Di-n-amyl-amino-4-(tetramethylbutyl)-o-cresol. A: 81%. (Viele w. B. s. J. H. Burckhalter u. a., Am. Soc. 68, 1894 (1946). S. a. 70, 1363 (1948).)

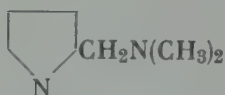
607.



Piperidin u. Formalin mit β-Naphtol in 95%ig. Alk. bei 5° unter Rühren versetzt → 1-Piperidinomethyl-2-naphtol. A: 82%. (W. B. s. R. L. Shriner, G. F. Grillot u. W. O. Teeters, Am. Soc. 68, 946 (1946).)

## bei N-Heterocyclen

608.



Dimethylamin-hydrochlorid in 40%ig. Formalin unter Rühren innerhalb 30—60 Min. so zu Pyrrol gegeben, daß die Temp. nicht über 60° steigt, 1½ Stdn. weitergerührt u. über Nacht stehengelassen → 2-Dimethylaminomethylpyrrol. A: 77%. — Auch prim. Amine können mit Pyrrol nach diesem Verfahren, bei dem es im Ueberschuß zur Reaktion gebracht wird, umgesetzt werden. (W. Herz, K. Dittmer u. S. J. Cristol, Am. Soc. 69, 1698 (1947).) — Bei Ringen mit 2 u. mehr N-Atomen, wie z. B. Pyrazol, Benzimidazol, tritt Substitution am Stickstoff ein. (G. B. Bachman u. L. V. Heisey, Am. Soc. 68, 2496 (1946).)

## Anilinovinyl-pyridiniumsalze

s. 2, 634

 $\alpha$ -Aminonitrile aus Aldehyden

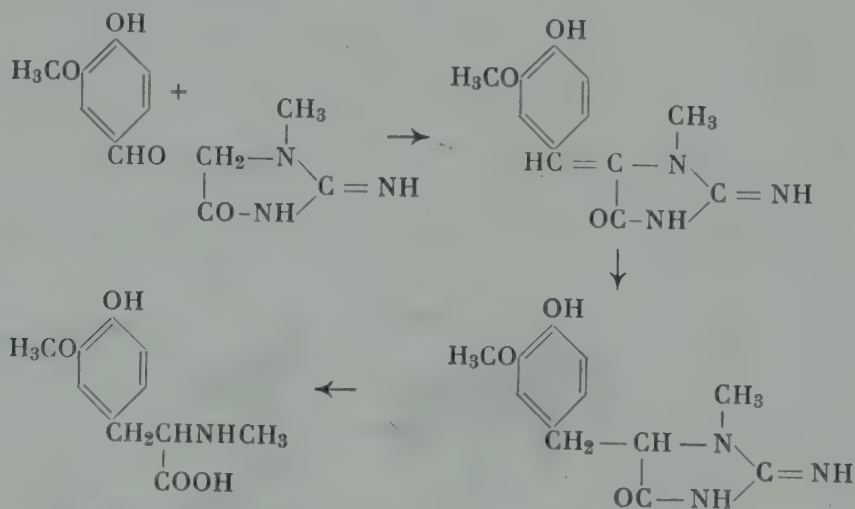
## Aufbau um 1 C-Atom

609. In eine Mischung von 100 g l-Arabinose u. abs. Alk. bei Wasserbadtemp. wasserfreies Methylamin geleitet, auf Zimmertemp. abgekühlt u. wasserfreie HCN zugegeben → 65 g N-Methyl-l-glucosaminsäurenitril. (M. L. Wolfrom, A. Thompson u. I. R. Hooper, Am. Soc. 68, 2343 (1946).)

 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Aldehyden

## Aufbau um 2 C-Atome

610.



Eine gute Mischung von Creatinin u. Vanillin unter Umschwenken im Oelbad 15—20 Min. auf ca. 155° erhitzt → 5-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)-creatinin (Roh-A: 95%) in W. suspendiert u. unter Umschwenken innerhalb 30 Min. portionsweise mit 3%ig. Na,Hg versetzt und



nach weiteren 15—30 Min. aufgearbeitet  $\rightarrow$  5-(3-Methoxy-4-oxybenzyl)-creatinin (Roh-A: 72—74%) mit einer wss.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  N-Methyl (3-methoxy-4-oxybenzyl)-alanin (Roh-A: 74%) (Ausg. f. 11). (V. Deulofeu u. T. J. Guerrero, Org. Synth. 22, 89 (1942).)

### Cumarin-Synthese

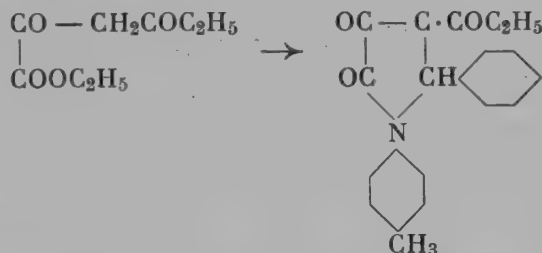
s. 2, 635

### Xanthene

s. 2, 636

### 4,5-Diketopyrrolidine

611.



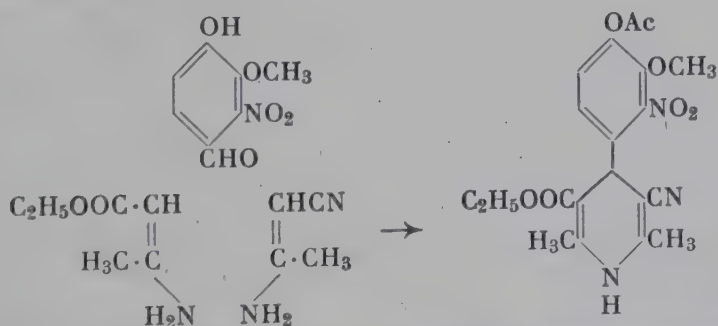
0,5 g p-Toluidin in Bzl. mit Propionyl-brenztraubensäureäthylester u. Benzaldehyd versetzt u. nach 2 Tagen aufgearbeitet  $\rightarrow$  1,3 g 1-p-Tolyl-2-phenyl-3-propionyl-4,5-diketopyrrolidin. (W. B. s. H. Keskin, Rev. faculté sci. univ. Istanbul 11 A, Nr.1/2.1 (1946); C. A. 40, 5427, 3.)

### Piperidinring-Synthese

s. 2, 637

### Pyridinring-Synthese

612.



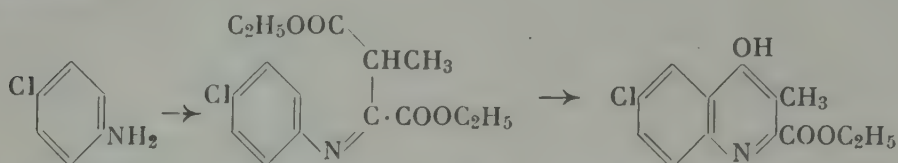
2-Nitrovanillin,  $\beta$ -Aminocrotononitril,  $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester u. abs. Alk. 74 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. als Acetoxyderivat isoliert  $\rightarrow$  3-Cyan-4-(2'-nitro-4'-acetoxy-3'-methoxyphenyl)-2,6-dimethyl-1,4-dihydropyridin-5-carbonsäureäthylester. A: 68%. (W. B. s. V. A. Petrow, Soc. 1946, 884.)

### Hantzsche Pyridinring-Synthese

s. 1, 542

**Chinoline**

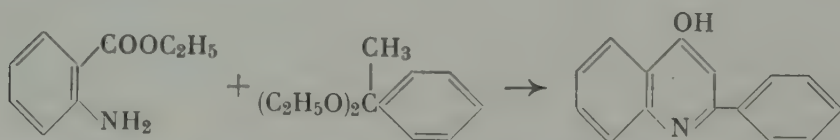
613.



Ar. Amine u. Aethoxalylpropionsäureäthylester ohne Lösungsmittel oder in Methylenchlorid oder Essigsäure 24—48 Stdn. auf 40—45° erhitzt, die so erhaltenen Kondensationsprodukte bei 250—255° unter kräftigem Rühren zu reinem Mineralöl gegeben u. nach 5—10 Min. aufgearbeitet, geben 3-Methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureester in Ausbeuten von 77—97%. — B: p-Chloranilin → 6-Chlor-3-methyl-4-oxychinolin-2-carbonsäureäthylester. (Ausg. f. HO † C.) A: 95%. (W. B. s. E. A. Steck, L. L. Hallock u. A. J. Holland, Am. Soc. 68, 129, 132, 380 (1946). 1,2,3,4-Tetrahydroacridone s. L. J. Sargent u. L. Small, J. org. Chem. 12, 567 (1947). J. M. Stephen, I. M. Toukin u. J. Walker, Soc. 1947, 1034. Methode s. Conrad u. Limpach, B. 20, 944 (1887); Limpach, B. 64, 969 (1931).)

**2-Aryl-4-oxychinoline**

614.



2-Aryl-4-oxychinoline können mit befriedigenden Ausbeuten durch Erhitzen von Anthranil-säuren oder -estern mit dem Acetal von Acylophenonen dargestellt werden. — B: Anthranilsäureäthylester u. Acetophenon-diäthylacetal unter Durchleiten von O<sub>2</sub>-freiem Stickstoff in Diphenyläther 30 Min. auf 120°, hierauf 30 Min. auf 200° erhitzt u. schließlich ohne Durchleiten von N<sub>2</sub> 10 Stdn. gekocht → 4-Oxy-2-phenylchinolin. A: 84%. (W. B. s. R. C. Fuson u. D. M. Burness, Am. Soc. 68, 1270 (1946).)

**Acridinring-Synthese nach Ullmann-Fettvadjian**

s. 2, 638

**Acridonringschluß**

s. 2, 639

**Naphtyridine**

s. 1, 543

**Lithium****Ketone aus Kohlenwasserstoffen**

s. 2, 640

Li

CH<sub>3</sub> → CH<sub>2</sub>COR

Natrium

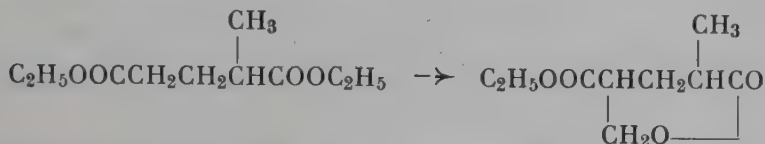
Na

**Formylierung** $\text{CH}_2 \rightarrow \text{C:CHOH}$  **$\alpha$ -Oxymethylenketone aus Ketonen**

s. 2, 725a

**Carbalkoxylactone**

615.



$\alpha$ -Methylglutarsäurediäthylester mit Na in Xylol behandelt, hierauf mit Na-Formiat, mit Eis zersetzt, ausgeäthert, mit Al,Hg reduziert u. im Vakuum destilliert  $\rightarrow$   $\alpha$ -Methyl- $\delta$ -valerolacton- $\gamma$ -carbonsäureäthylester. A: 60 %. (R. S. Livschits, N. A. Preobrazhenskii u. M. S. Bardin-skaya, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 15, 836 (1945); C. A: 41, 709h.)

 **$\beta$ -Aldehydo-carbonsäuren****Decarboxylierung**

s. 2, 641

 **$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäureester** $\text{CHO} \rightarrow \text{CH:CHCOOR}$ 

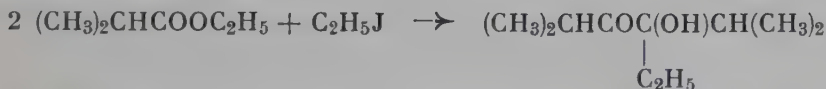
s. 1, 544

**Acyloine aus Carbonsäureestern**

s. 1, 545

 $\leftarrow$ **Alkylacyloine**

616.



Na in trockenem Xylol gut pulverisiert, das Xylol dekantiert, mit Ae. gewaschen, das Na in abs. Ae. suspendiert, auf dem Dampfbad zum Sieden erhitzt, Isobuttersäureäthylester unter Rühren innerhalb 6—8 Stdn. zugegeben, weitere 12—14 Stdn. unter Rühren erhitzt, auf einmal mit Aethyljodid versetzt u. unter Rühren u. Rückfluß 24 Stdn. gekocht  $\rightarrow$  2,5-Dimethyl-4-äthyl-4-oxy-3-hexanon. A: 83,7%. (W. B. s. J. C. Speck, jr. u. R. W. Bost, J. org. Chem. 11, 788 (1946).)

**Chromone**

○

s. 1, 546

**Allgemeine Chromonsynthese**

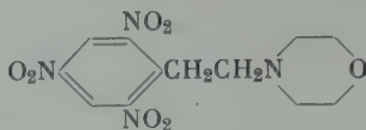
s. 2, 642

Natronlauge

NaOH

**Mannich-Reaktion** $\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NR}_2$ **Aminomethylierung**

617.



Eine Lsg. von 2,4,6-Trinitrotoluol in Dioxan unter Rühren bei 5—10° nacheinander mit Morpholin, 2%ig. NaOH u. 37%ig. wss. Formaldehyd versetzt, noch 1 Stde. bei 5—10° belassen u. schließlich 1 Stde. auf 40—50° erwärmt → 2,4,6-Trinitrophenyläthyl-N-morpholin. A: 95%. (H. A. Bruson u. G. B. Butler, Am. Soc. 68, 2348 (1946).)

### $\alpha,\beta$ -Aethylenaldehyde aus Aldehyden

CHO → CH:CHCHO

s. 1, 548

### $\alpha,\beta$ -Aethylenketone aus Aldehyden

CHO → CH:CHCOR

s. 1, 549

### Chalkone

s. 1, 550/1

### Ringschluß der $\gamma$ -Diketone

○

s. 1, 554

### Kalilauge

KOH

### Austausch von Wasserstoff gegen Methyl

H → CH<sub>3</sub>

s. 1, 547

### C-Isopropylidenverbindungen

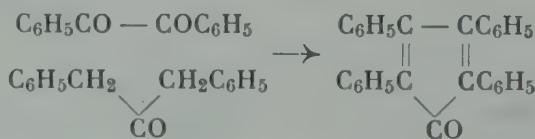
←

s. 2, 644

### Cyclopentadienone

○

618.



Benzil u. Dibenzylketon in Alk. bis nahe an den Sdp. erhitzt, eine Lsg. von KOH in Alk. langsam in 2 Portionen zugegeben u. nach Aufhören des Schäumens 15 Min. unter Rückfluß gekocht → Tetraphenylcyclopentadienon (Ausz. f. 579). A: 91—96%. J. R. Johnson u. O. Grummitt, Org. Synth. 23, 92 (1943).)

### Flavanone über Chalkone

s. 1, 552/3

### Chinolinring-Synthese

s. 2, 651

*Alkoholate*

**$\alpha$ -Cyancarbonsäureester aus Nitrilen**  
s. 1, 563



**Alkylierung von monosubst. Malonsäureestern**  
s. 1, 564

*Natriumalkoholat*

NaOR

**3-Alkylindole aus Indolen**  
s. 1, 565

 $\leftarrow$ 

**$\alpha$ -Oxymethylenketone aus Ketonen**  
s. 2, 643



**$\alpha,\beta$ -Aethylenketone aus Aldehyden**

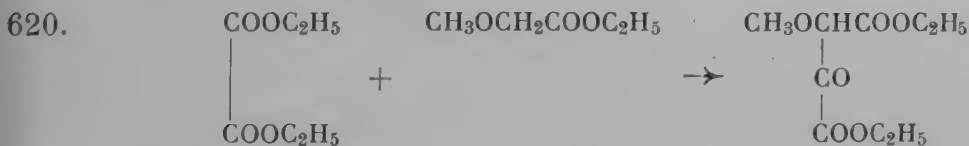


619.  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCHO}$



Citral u. Aceton auf mindestens  $-5^\circ$  gekühlt, unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer kalten Lsg. von Na in abs. Alk. gerade so schnell versetzt, daß die Temp. nicht über  $-5^\circ$  steigt, 3—4 Min. weitergerührt, nach Zusatz einer wss. Weinsäure-Lsg. sofort überschüssiges Aceton mit Wasserdampf entfernt u. über die Bisulfit-Additionsverbindung aufgearbeitet  $\rightarrow$  Pseudojonon. A: 45—49%. (A. Russell u. R. L. Kenyon, Org. Synth. 23, 78 (1943).)

**$\beta$ -Diketone**  
s. 1, 556

**Oxalester-Synthese**

Zu einer Auflösung von Na in Alk.-Ae. Diäthyloxalat langsam unter Rühren zugegeben, hierauf tropfenweise ebenfalls unter Rühren Methoxyessigsäure-äthylester u. ohne Rühren 3 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  Methoxyäthoxalylessigsäure-äthylester. A: 85%. (D. S. Breslow u. a., Am. Soc. 68, 1232 (1946).)

s. a. 1, 784

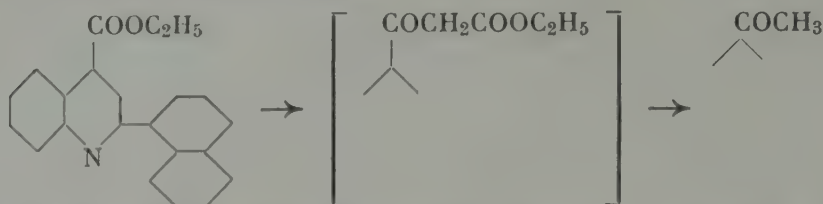
**$\alpha$ -Cyanketone aus Nitrilen**  
s. 2, 645





**$\beta$ -Ketocarbonsäureester**COCH<sub>2</sub>COOR**Ketone aus Carbonsäureestern  
über  $\beta$ -Ketocarbonsäureester**

621.



2- $\alpha$ -Naphthyl-cinchoninsäure-äthylester mit der doppelten molaren Menge Essigsäureäthylester u. der 1½fachen molaren Menge Na-Aethylat in Bzl. 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit Eis u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zersetzt, vorsichtig zum Sieden erhitzt, das Bzl. abdestilliert u. noch 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2- $\alpha$ -Naphthyl-4-acetochinolin. A: 87%. (W. B. s. S. Winstein u. a., Am. Soc. 68, 1831 (1946) u. weitere Arbeiten des OSRD.)

**Thiophansynthese**

s. 1, 558/9

○

 **$\alpha,\gamma$ -Diketocarbonsäureester**

s. 1, 560

**Benzolring-Synthese**

s. 2, 648

**Chinolinring-Synthese**

s. 2, 649/50

**Kaliumalkoholat**

KOR

**Formylierung**CH<sub>2</sub>  $\rightarrow$  C:CHOH

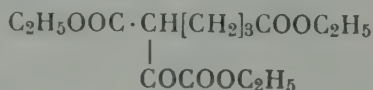
s. 3, 245

**Oxalestersynthesen**H  $\rightarrow$  COCOOH **$\alpha$ -Ketocarbonsäuren**

s. 1, 557, 562; 2, 646, 689, 827

 **$\alpha,\beta$ -Ketodicarbonsäureester**

622.



K mit abs. Alk. in abs. Ae. 20 Stdn. gekocht, unter Kühlung trockenen Oxalsäurediäthylester, hierauf Adipinsäurediäthylester zutropft u. 1 Stde. gekocht  $\rightarrow$  Oxal-adipinester. A: 73%. — Die Anwendung von K-Aethylat an Stelle von Na-Aethylat verbesserte die Ausbeute. (M. W. Goldberg, F. Hunziker, J. R. Billeter u. H. R. Rosenberg, Helv. 30, 200 (1947).)

**Indolsynthese**

s. 1, 562

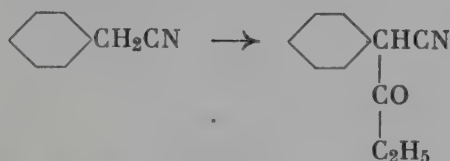
**Stobbe-Kondensation**

s. 2, 647; s. a. B. Riegel und J. G. Burr jr., Am. Soc. 70, 1070 (1948) ←

Natriumamid

NaNH<sub>2</sub> **$\alpha$ -Cyanketone u.  $\alpha$ -Cyancarbonsäureester aus Nitrilen** ←

623.



Phenylacetoneitril mit NaNH<sub>2</sub> in Ae. ½ Stde. gekocht, Propionsäure-äthylester in Ae. zugegeben u. unter Rühren u. Rückfluß 2 Stdn. gekocht →  $\alpha$ -Propionylphenylacetoneitril. A: 60%. — Entsprechend: Phenylacetoneitril →  $\alpha$ -Cyanphenylessigsäureäthylester. A: 69%. (W. B. s. R. Levine u. C. R. Hauser, Am. Soc. 68, 760 (1946).)

 **$\alpha$ -Cyanketone**

s. a. 2, 652

 **$\beta$ -Ketocarbonsäureester aus Ketonen**

H → COOR

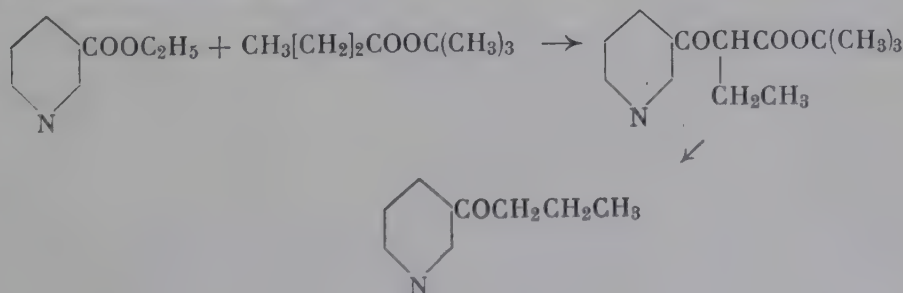
624.



Methyl-n-hexylketon in abs. Ae. innerhalb 5 Min. zu NaNH<sub>2</sub>, aus Na in fl. NH<sub>3</sub> in Ggw. von Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, gegeben, NH<sub>3</sub> auf dem Wasserbad so schnell als möglich innerhalb 15—20 Min. entfernt, Ae. zugegeben, hierauf, wenn der Ae. siedet, Diäthylcarbonat u. unter Rühren u. Rückfluß 2 Stdn. gekocht → n-Heptanoyl-essigsäureäthylester. A: 52%. — Anstatt mit Diäthylcarbonat kann die Synthese auch mit festem CO<sub>2</sub> bei anschließender Veresterung durchgeführt werden. (W. B. s. R. Levine u. C. R. Hauser, Am. Soc. 66, 1768 (1944); s. a. G. W. Anderson u. a., Am. Soc. 67, 2197 (1945), wo weitere 5 Methoden zur Darst. von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern angegeben sind.)

**Ketone aus Carbonsäureestern über** ← **$\beta$ -Ketocarbonsäureester**

625.



n-Buttersäure-tert.-butylester im gleichen Volumen trockenen Ae. zu  $\text{NaNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  gegeben, Nicotinsäureäthylester, ebenfalls in trockenem Ae. zugefügt,  $\text{NH}_3$  durch Ae. ersetzt u. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Nicotinoyl-n-buttersäure-tert.-butylester (A: 58%) mit Essigsäure- $\text{H}_2\text{SO}_4$  gekocht  $\rightarrow$   $\beta$ -Pyridyl-n-propylketon (A: 48%). (W. B. s. J. C. Shivers, M. L. Dillon u. C. R. Hauser, Am. Soc. 69, 119 (1947).) s. a. 3, 373

### Cyclopenteno-phenanthren-Synthese

s. 2, 653

○

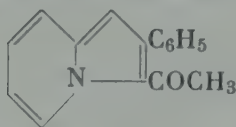
*Natriumacetat*

$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$

### Austausch von Wasserstoff gegen Acetyl

$\text{H} \rightarrow \text{COCH}_3$

626.



2-Phenylpyrrocolin (Darst. s. 726) u. geschmolzenes Na-Acetat mit Acetanhydrid 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  3-Acetyl-2-phenylpyrrocolin (Ausg. f. 54). A: 91%. (W. B. s. E. T. Borrowes, D. O. Holland u. J. Kenyon, Soc. 1946, 1069.)

### Carbonsäuren aus Aldehyden. Aufbau um 1 C-Atom

$\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{COOH}$

### Azlacton-Synthese. — Oxalozone

s. 2, 654

### Pyrrolsynthese

s. 2, 377

○

*Kaliumacetat*

$\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$

### $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren aus Aldehyden

### Aufbau um 2 C-Atome

s. 1, 566

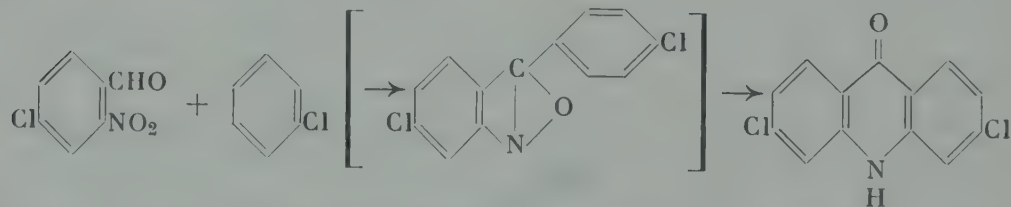
*Natriumnitrit*

$\text{NaNO}_2$

### Acridone aus o-Nitrobenzaldehyden

### Lehmstedt-Tanasescu-Reaktion

627.



Roher 2-Nitro-4-chlorbenzaldehyd u. Chlorbenzol in Ggw. von etwas  $\text{NaNO}_2$  in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  während 6 Tagen abwechselnd 9 Stdn. geschüttelt u. 15 Stdn. stehengelassen, wobei noch einmal konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

mit etwas  $\text{NaNO}_2$  zugegeben wurde  $\rightarrow$  3,6-Dichloracridon. Roh-A: 53%.  
(D. P. Spalding u. a., Am. Soc. 68, 1596 (1946).)

*Natriumhydrogensulfit*

$\text{NaHSO}_3$

### Dialkylamino-acetonitrile

$\leftarrow$

628.



Zu einer Mischung von Cyclopentylmethylamin, Na-Bisulfit, 37%ig. Formaldehyd u. W. unter kräftigem Rühren u. Erhitzen auf dem Dampfbad tropfenweise eine wss. Lsg. von KCN gegeben u. noch  $6\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rühren erhitzt  $\rightarrow$  Cyclopentylmethylaminoacetonitril. A: 69%. (W. B. s. J. Corse, J. T. Bryant u. H. A. Shonle, Am. Soc. 68, 1905 (1946). Methode s. Knoevenagel u. Mercklin, B. 37, 4089 (1904); s. a. Luten, J. org. Chem. 3, 588 (1939).)

*Natrium-Salz*

$\text{Na}^+$

### Phtalide

$\leftarrow$

s. 1, 567

*Kaliumcyanid*

$\text{KCN}$

### Hydantoine

$\bigcirc$

s. 2, 655

$\alpha$ -Aminocarbonsäuren

aus Ketonen

s. 1, 568

*Triäthylamin*

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

### Nitroalkohole

$\leftarrow$

629.



Eine Mischung von frisch dest. Phenylnitromethan, 37%ig. Formalin-Lsg. u. Dioxan langsam mit Triäthylamin versetzt, schnell auf  $60^\circ$  erhitzt, etwas gekühlt, um weiteren Temperaturanstieg zu verhindern u.  $\frac{1}{2}$  Stde. stehengelassen  $\rightarrow$  2-Nitro-2-phenylpropandiol-1,3. A: 81.5%. (W. B. s. L. F. Fieser, M. Gates u. W. H. Daudt, Am. Soc. 68, 2249, 2248 (1946).)

### Flavonolsynthese

$\bigcirc$

s. 2, 656

*Piperidin*

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$

$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren aus Aldehyden

$\text{CHO} \rightarrow \text{CH:CHCOOH}$

s. 1, 570; 2, 657



**Vorsichtige Kondensation  
zu leicht polymerisierbaren  
Verbindungen**

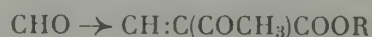
s. 1, 569

**$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäureester aus  
Aldehyden**



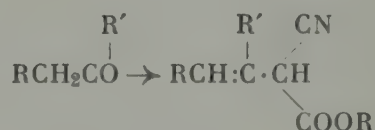
630. Aldehyde können unter den Bedingungen der Döbner-Reaktion in einer Stufe mit einem Malonsäure-monoester zu  $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäureestern kondensiert werden. Die neue Synthese gibt gute Ausbeuten u. hat einen weiteren Anwendungsbereich als die Claisen- oder Reformatski-Reaktion. — B: m-Nitrobenzaldehyd u. Malonsäure-monomethylester in trockenem Pyridin in Ggw. von etwas Piperidin 6 Std. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  m-Nitrozimtsäure-methylester. A: 86,5%. (W. B. s. A. Galat, Am. Soc. 68, 376 (1946).)

**Alkylidenacetessigester aus  
Aldehyden**



s. 1, 400, 571

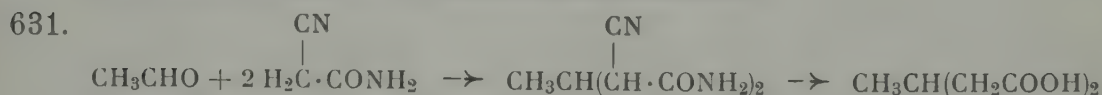
**$\beta,\gamma$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäureester  
aus Ketonen**



s. 1, 573

**Synthese von Dicarbonsäuren aus Aldehyden  
Carbonsäuren aus  $\alpha$ -Cyancarbonsäureamiden**

←

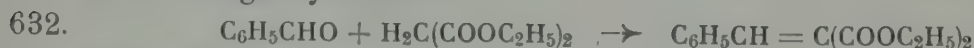


Eine wss. Lsg. von Cyanacetamid bei 10° unter Schütteln nacheinander mit frisch dest. Acetaldehyd u. Piperidin versetzt u. 2 Std. bei Zimmer-temp. stehengelassen  $\rightarrow$   $\alpha,\alpha'$ -Dicyan- $\beta$ -Methylglutaramid (A: 71%) mit konz. HCl. auf dem Dampfbad bis zur Lsg. erwärmt, mit W. verdünnt u. 8 Std. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\beta$ -Methylglutarsäure (A: 80%). (R. E. Kent u. S. M. McElvain, Org. Synth. 23, 60 (1943).)

**$\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -dicarbonsäureester  
aus Aldehyden**



**Knoevenagel-Synthese**



Malonsäurediäthylester u. Benzaldehyd, der mindestens 0,2% Benzoesäure enthalten soll, mit etwas Piperidin in Bzl. im Oelbad bei 130 bis 140° 11—18 Std. zu lebhaftem Sieden unter Rückfluß erhitzt, bis kein W. mehr abgeschieden wird  $\rightarrow$  Benzalmalonsäurediäthylester. A: 89—91%. — Entsprechend: Benzalmalonsäuredimethylester. A: 90—94%. (C. F. H. Allen u. F. W. Spangler, Org. Synth. 25, 42 (1945).)

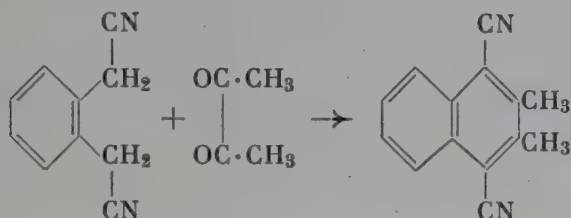


**Diketo-dicarbonsäureester aus Aldehyden****Cyclohexanone**

s. 3, 738

**Benzolring-Synthese**

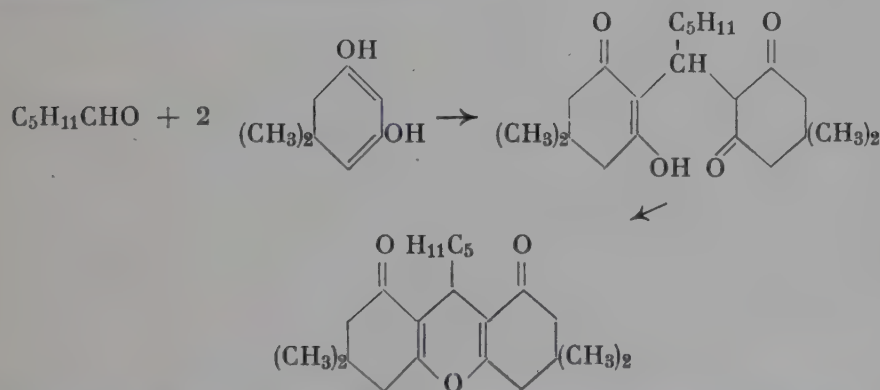
633.



Frisch destilliertes Diacetyl u. o-Phenylendiacetonitril in wasserfreiem Piperidin nach anfänglichem Kühlen 3 Stdn. stehengelassen → 1,4-Dicyan-2,3-dimethylnaphtalin. A: ca. 65%. (W. B. s. H. Moureu, P. Chovin u. G. Rivoal, Bl. 1946, 106.)

**Octahydroxanthene****Methonderivate von Aldehyden**

634.



Aldehyde mit Methon (5,5-Dimethyldihydroresorcin) in 50%ig. Alk. mit 1 Tropfen Piperidin 5 Min. unter Rückfluß gekocht u. die in guter Ausbeute entstehenden Methonderivate in 80%ig. Alk. mit 1 Tropfen konz. HCl 5 Min. erhitzt, ergeben 2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diketo-9-alkyl(aryl)-octahydroxanthene in oft fast quantitativer Ausbeute. Beide Derivate können zur Charakterisierung von Aldehyden benutzt werden. — B: Hexanal → 2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diketo-9-amyl-octahydroxanthene. (W. B. s. E. C. u. M. G. Horning, J. Org. Chem. 11, 95 (1946).)

**Pyridinring-Synthese**

s. 2, 658

**Pyridone**

s. 1, 574

**Chinolinring**

s. 1, 572

## Pyridin

 $C_5H_5N$  $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren aus Aldehyden $CH \rightarrow CH:CHCOOH$ 

Crotonaldehyd, Malonsäure u. Pyridin 3 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  Sorbinsäure. A: 28–32%. — Einfache u. besonders ar. Aldehyde geben bessere Ausbeuten. Mit gewissen basischen Katalysatoren sollen aliph. Aldehyde eine Mischung von  $\alpha,\beta$ - u.  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Säuren geben. (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 24, 92 (1944).)

636.



Furfural, Malonsäure u. Pyridin 2 Stdn. auf kochendem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  Furylacrylsäure. A: 91–92%. (S. Rajagopalan u. P. V. A. Raman. Org. Synth. 25, 51 (1945).)

Acylamidoketone aus  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren $\leftarrow$ 

s. 3, 170

## Pyridinring-Synthese

○

s. 2, 655

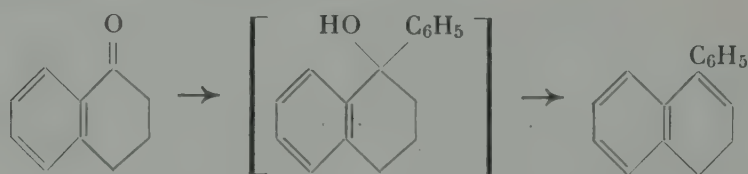
## Magnesium

Mg

## Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Ketonen

 $\leftarrow$ 

637.



Zu Phenyl-Mg-bromid aus Brombenzol u. Mg in Ae. innerhalb 30 Min.  $\alpha$ -Tetralon in Ae. so schnell zugegeben, daß lebhaftes Sieden aufrechterhalten wird, weitere 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, 1 Stde. stehengelassen, mit Eis-konz. HCl zersetzt, die Ae.-Schicht abgetrennt, ca. 6 Stdn. mit Wasserdampf destilliert, das zurückbleibende Oel in Ae. aufgenommen u. den Ae. Rückstand mit Acetanhydrid 20–25 Min. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  1-Phenyldialin (Ausg. f. 706). A: 42 bis 48%. (R. Weiß, Org. Synth. 24, 84 (1944).)

s. a. CC † HalMg

## Aether aus Lactonen

 $\leftarrow$ 

s. 2, 660

 $\beta$ -Ketocarbonsäureester aus Carbonsäureestern

COCHRCOOR



Eine äther. Lsg. von Aethyl-Mg-bromid unter Rühren, Eiskühlung u. Wasserausschluß mit Diäthylamin in trockenem Ae. versetzt, 15 Min. weitergerührt, um die Bildung des Diäthylamino-Mg-bromids zu vervollständigen, hierauf so schnell als möglich Phenylelessigsäureäthylester zugegeben u. 30 Min. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow \alpha, \gamma$ -Diphenylacetessigsäureäthylester. A: 62%. (W. B. auch gemischte Esterkondensation s. C. R. Hauser u. H. G. Walker, jr., Am. Soc. 69, 295 (1947).)

Calciumoxyd

CaO

### Oxymethylierung

H  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>OH

s. 1, 575

Zink-Staub

Zn

### Einführung von Alkylgruppen in die 4-Stellung von Pyridinen

ArH  $\rightarrow$  ArR

s. 1, 576. S. a. J. P. Wibaut u. D. van der Vennen, R. 66, 236 (1947). R. L. Frank u. P. V. Smith, Org. Synth. 27, 38 (1947).

Zinkchlorid

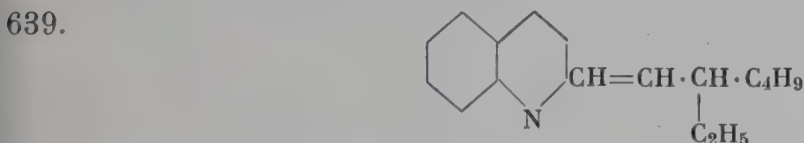
ZnCl<sub>2</sub>

### Kernalkylierung von ar. Aminen

s. 2, 661

### Styryl- aus Methyl-heterocyclen

$\leftarrow$

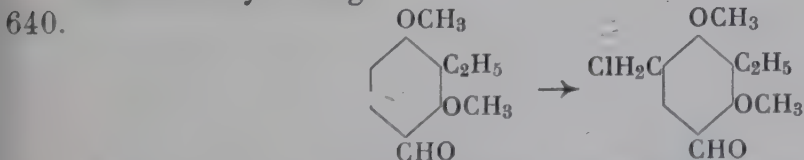


Chinaldin-hydrochlorid u. frisch dest. 2-Aethylhexanal in Ggw. von wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> in abs. Alk. 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. 3 Tage bei 25° stehengelassen  $\rightarrow$  2-(3-Aethyl-1-heptenyl)-chinolin. A: 87%. (W. B. s. E. Graef, J. M. Fredericksen u. A. Burger, J. org. Chem. 11, 257 (1946).)

s. a. 1, 585; 3, 156

### Chlormethylierung

H  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>Cl



2-Aethyl-4-resorcyaldehyd-dimethyläther, 40%ig. Formalin u. ZnCl<sub>2</sub> unter Einleiten von HCl u. Kochen unter Rückfluß 90 Min. kräftig gerührt  $\rightarrow$  2,4-Dimethoxy-3-äthyl-5-chlormethylbenzaldehyd. A: 92%. (T. A. Geißman u. a., J. org. Chem. 11, 741 (1946), über Chlorme-

thylierung von Phenolen s. a. C. A. Buehler, J. Tennessee Acad. Sci. 22, 303 (1947); s. a. T. Maki, J. Soc. Chem. Ind. Japan 47, 452 (1942).)

### Phenolketone aus Phenolen

←

s. 1, 577

### Ketone aus Carbonsäureanhydriden

 $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \rightarrow \text{COR}$ 

s. 3, 651

### Anthrone

○

s. 2, 662

### Furan- und Pyran-ringschluß

s. 2, 663

### Chinolinring

s. 1, 763

### Borsäure

HBo

### Skraupsche Chinolinsynthese

s. 1, 590

### Borfluorid

BF<sub>3</sub>

### Kernalkylierung

 $\text{ArH} \rightarrow \text{ArR}$ 

s. 1, 578

### β-Diketone aus Ketonen

 $\cdot \text{COCH}_2\text{CO} \cdot$ 

s. 1, 579

### Aluminium-Siliciumdioxid

### Ketone aus Carbonsäureanhydriden

 $\text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{OC} \rightarrow \text{COR}$ 

s. 3, 651

### Aluminiumchlorid

AlCl<sub>3</sub>

### Die Reaktion von ar. Verbindungen mit Carbonylgruppen in Ggw. von sauren Katalysatoren

←

### Alkohole und Kohlenwasserstoffe aus Oxoverbindungen

s. 2, 664

### Ketone

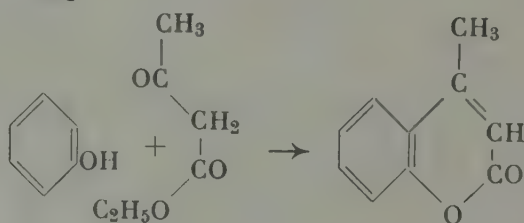
 $\text{Ar} \rightarrow \text{ArCOR}$ 

s. 1, 580

### Cumarinring-Synthese

○

641.



Eine Mischung von Phenol, Acetessigester u. Nitrobenzol im Oelbad auf 100° erhitzt, unter Rühren innerhalb 30—45 Min. eine Lsg. von  $\text{AlCl}_3$  in Nitrobenzol zugegeben u. weitere 3 Stdn. auf 130° erhitzt → 4-Methylcumarin. Roh-A: 40—55%. (E. H. Woodruff, Org. Synth. 24, 69 (1944).)

Aluminiumchlorid/Natriumchlorid

$\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$

### Oxynaphthochinone

s. 1, 581

Acetanhydrid

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

$\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren

$\text{C}:\text{C}\cdot\text{COOH}$

s. 2, 666

Stilbazole

←

s. 2, 667

Kondensation von 5-Methylacridinen  
mit Nitrobenzaldehyden

←

s. 1, 585

Styrylchinoliniumverbindungen

←

Allgemeine Methode

s. 2, 668

Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze

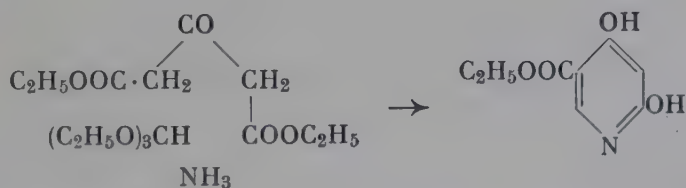
←

s. 2, 669

Pyridinring

○

642.



Acetondicarbonsäure-diäthylester u. Orthoameisensäure-triäthylester mit Acetanhydrid unter kräftigem Rühren u. einer Oelbadtemp.  $\leq 130^\circ$  zu gelindem Sieden erhitzt, nach ca. 1¼ Stdn. im Vakuum vorsichtig destilliert, den Rückstand mit Eis gekühlt, mit wss.  $\text{NH}_3$  versetzt u. 1 Stde. stehengelassen → 2,4-Dioxypyridin-5-carbonsäure-äthylester. A: 60%. (H. J. denHertog, R. 65, 129 (1946).)

Acetanhydrid/Pyridin

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Die Kondensation von Aldehyden mit  
aktiven Methyl- u. Methylengruppen

←

s. 2, 665



**Hitzeempfindliche Cyanine**

s. 1, 582

*Acetanhydrid/Acetylchlorid* $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COCl}$ **Cyanine**

s. 1, 583

○

*Ammoniumacetat, Piperidinacetat*

←

**Alkylidencyanessig- und Alkylidenmalonester**

←

s. 1, 586; s. a. A. C. Cope u. E. M. Hancock, *Org. Synth.* 25, 46 (1945);  
R. K. Ray u. B. K. Bhattacharyya, *J. Indian. Chem. Soc.* 23, 469 (1946).*Essigsäure* $\text{CH}_3\text{COOH}$ **Aminomethylierung** $\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{NR}_2$ **Mannich-Reaktion**s. 2, 670, bei Thiazolverbindungen s. N. F. Albertson, *Am. Soc.* 70, 669 (1948)**Pyrrolring**

s. 1, 587

○

**Kondensationen mit  $\beta$ -Diketonen  
Copyrin- und Pyrazol-Ringschluß**

s. 2, 403

*Malonsäure* $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$ **Piperidin-Ringschluß**

s. 2, 671

*Zinn(IV)-chlorid* $\text{SnCl}_4$ **Chlormethylierung** $\text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}$ 

s. 1, 584

**Isocumarine****Isocumarinring-Oeffnung**

s. 2, 672

C

*Phosphoroxychlorid* $\text{POCl}_3$ **Cumarin-Ringschluß**

s. 2, 673

○

*Phosphorpentoxyd* $\text{P}_2\text{O}_5$ **Azapyrene**

s. 2, 675

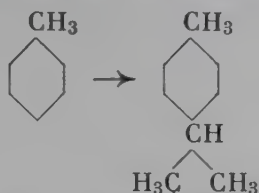
## Phosphorsäure



## Alkylierung von Isocyclen mit Alkoholen



643.

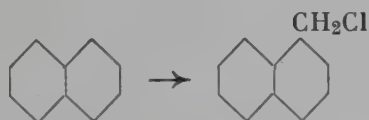


Zur Alkylierung von ar. Verbindungen mit Alkoholen kann  $H_3PO_4$  verwendet werden. Polysubstitution tritt in beträchtlichem Ausmaß ein. Bei di-subst. Verbindungen herrschen die p-Isomeren vor. Die Alkohole isomerisieren sich gewöhnlich zu verzweigten Radikalen. — Verfahren: Zur Mischung der ar. Verbindung mit  $H_3PO_4$  wird unter Rühren allmählich der Alkohol gegeben u. hierauf, ebenfalls unter Rühren, 6—10 Stdn. erhitzt. — B: Toluol u. iso-Propylalkohol  $\rightarrow$  p-Cymol. A: 80%. (W. B. s. I. P. Tsukervanik u. V. Tombovtseva, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.), 15, 699, 820 (1945).)

## Chlormethylierung



644.



Naphtalin u. Paraformaldehyd in Eisessig — konz. HCl — 85%ig.  $H_3PO_4$  bei 80—85° 6 Stdn. kräftig gerührt  $\rightarrow$  1-Chlormethylnaphtalin. A: 74—77%. (O. Grummitt u. A. Buck, Org. Synth. 24, 30 (1944).)

645. Aethylbenzol u. Paraformaldehyd in Eisessig-konz. HCl-85%ig.  $H_3PO_4$  bei 100° 4½ Stdn. gerührt  $\rightarrow$  p-Aethylbenzylchlorid. Umsatz: 38%. A: 73%. (W. B. s. G. M. Kosolapoff, Am. Soc. 68, 1670 (1946). Methode s. Cambron, Can. J. Research 17 B, 10 (1939).)

## Skraupsche Chinolinsynthese

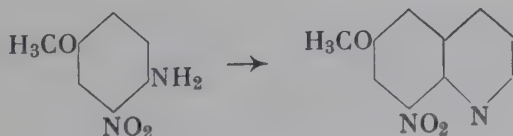


s. 2, 676

## Arsenpentoxyd



646.



3-Nitro-4-aminoanisol, Glycerin,  $As_2O_5$  u. konz.  $H_2SO_4$  bei 20 mm auf 100° erhitzt, wobei W. abdestilliert, hierauf innerhalb 2 Stdn. bei Siedetemp. weitere konz.  $H_2SO_4$  tropfenweise zugegeben u. bei Zimmertemp. über Nacht stehengelassen  $\rightarrow$  6-Methoxy-8-nitrochinolin. A: 80%. (M. S. Morgan u. R. S. Tipson, Am. Soc. 68, 1569 (1946); C. 1938. II. 1130; H. S. Mosher, W. H. Yanko u. F. C. Whitmore, Org. Synth. 27, 48 (1947).)

*Schwefelsäure* $H_2SO_4$ **Cyclohexylbenzole** $ROH + HR' \rightarrow R \cdot R'$ 

s. 2, 678

**Triarylmethane aus Diarylcarbinolen**

s. 2, 679

**1,1,1-Trihalogen-2,2-diphenyläthan(DT)-  
derivate** $CO + 2 HR \rightarrow C(R)_2$ 

s. 1, 588; 2, 677

**Diaryl-acenaphtenone**

s. 2, 680

**Phenolketone aus Phenolen**

s. 2, 681

**Benzanthrone**

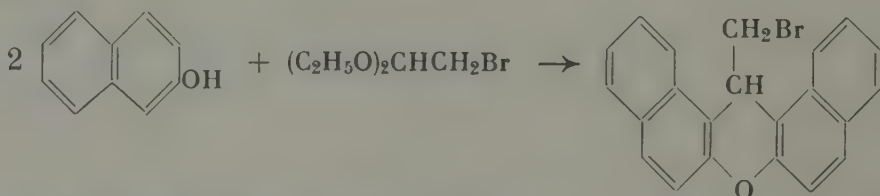
s. 1, 589

**Cumarinring**

s. 1, 591; 2, 682

**Xanthene**

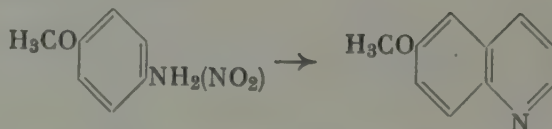
647.



Zu einer Mischung von  $\beta$ -Naphtol, Bromacetal u. Eisessig unter Rühren innerhalb ca. 1 Stde. u. unterhalb  $35^\circ$  ein gekühltes Gemisch von Eisessig-konz.  $H_2SO_4$  zugetropft u. noch eine knappe Stde. in Eis stehengelassen  $\rightarrow$  Brommethyl-dinaphtoxanthen. A: 60—65%. (R. Wizinger u. Y. Al-Attar, *Helv.* 30, 189 (1947).)

**Skraupsche Chinolin-Synthese**

648.



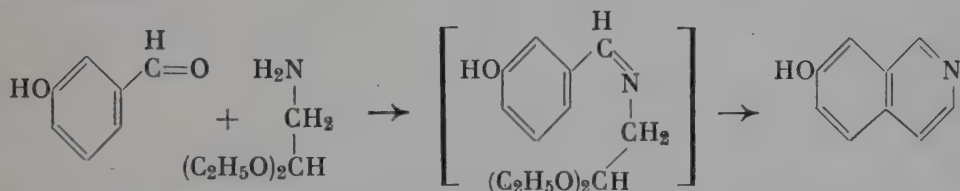
p-Anisidin, Glycerin u. p-Nitroanisol unterhalb  $40^\circ$  unter gutem Rühren langsam mit 98%ig.  $H_2SO_4$  versetzt, innerhalb 75—90 Min. auf  $135$ — $140^\circ$  erhitzt, 2 Stdn. bei dieser Temp. belassen, auf  $90^\circ$  abgekühlt, innerhalb 20—30 Min. mit einer zweiten Portion 98%ig.  $H_2SO_4$  versetzt, 3 Stdn. bei ca.  $140^\circ$  gelinde unter Rückfluß gekocht u. bei der Aufarbeitung restliches p-Nitroanisol durch Filtrieren u. Bzl.-Extraktion u. restliches p-Anisidin durch Diazotieren abgetrennt  $\rightarrow$

6-Methoxychinolin. A: 66%. — Durch anfängliches Erwärmen der Reaktionsmischung auf eine niedere Temp. kann die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden, wird die Ausbeute verbessert u. ein reineres Produkt erhalten. (R. C. Elderfield u. a., Am. Soc. 68, 1584 (1946).)

s. a. 1, 590

### Isochinoline

649.



m-Oxybenzaldehyd u. Aminoacetal  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad erhitzt, in Bzl. gelöst, entwässert, zur abgekühlten Lsg. auf 0° gekühlte 80%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter kräftigem Schütteln gegeben, über Nacht bei 3—5° u. hierauf 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  7-Oxyisochinolin (Aus. f. 661). A: 64%. (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 868 (1945).)

### Acridon-Ringschluß

s. 2, 683

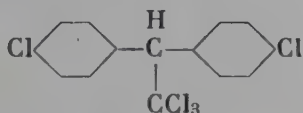
### Chlorsulfonsäure



### 1,1,1-Trihalogen-2,2-diphenyläthan(DT)-derivate



650.



Chloral u. Chlorbenzol mit 10% Ueberschuß Chlorsulfonsäure evtl. in  $\text{CCl}_4$  kondensiert  $\rightarrow$  1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan. Roh-A: bis zu 77%. — An Stelle der üblicherweise als Kondensationsmittel in großem Ueberschuß verwendeten konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. der hier verwendeten Chlorsulfonsäure werden auch mit  $\text{FSO}_3\text{H}$  gute Ergebnisse erzielt. (Ausführliche Beschreibung der Versuchsbedingungen s. W. H. C. Rueggeberg u. a., Ind. Eng. Chem. 38, 211 (1946); 39, 868, 1683 (1947).)

### Jod

J

### Ketone aus Carbonsäureanhydriden



651.



Thiophen u. 95%ig. Acetanhydrid unter Rühren mit etwas Jod versetzt u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-Acetylthiophen. A: 86%.

— Entsprechend: 2-Benzoylthiophen. A: 90%. — 2-Acetylfuran. A: 60%, mit HJ 76%. Die Reaktion kann auch mit  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  u. andern Katalysatoren durchgeführt werden. (H. D. Hartough u. A. I. Kosak, Am. Soc. 68, 2639 (1946) 69, 1012, 1014 (1947).)

*Hydrochloride org. Basen*

**Aminomethylierung bei N-Heterocyclen  
Mannich-Reaktion**

s. 3, 608



*Fluorwasserstoffsäure*

HF

**1,1,1-Trihalogen-2,2-diphenyläthan(DT)-  
derivate**



652. Chlorbenzol, Chloral u. HF 5 Stdn. auf 70—80° erwärmt  $\rightarrow$  1,1,1-Trichlor-2,2-di-(p-chlorphenyl)-äthan. A: 88%. (Weitere Einzelheiten des Verfahrens s. J. H. Simons u. a., Am. Soc. 68, 1613 (1946).)

*Salzsäure*

HCl

**Methylierung**

s. 1, 592

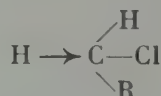


**Methylendiaryle aus Arylen und  
Formaldehyd**

s. 3, 163

**Chloralkylierung**

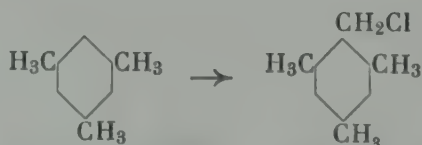
s. 3, 753



**Chlormethylierung**



653.



Mesitylen, konz. HCl u. 37%ig. Formaldehyd unter Einleiten von HCl u. kräftigem Rühren 5½ Stdn. im Wasserbad auf 55° erwärmt, wobei nach 2—3 Stdn. die zweite Hälfte der Formaldehyd-Lsg. zugegeben wurde  $\rightarrow$   $\alpha$ -2-Chlorisodurol (Ausg. f. 683). A: 55—61%. (R. C. Fuson u. N. Rabjohn, Org. Synth. 25, 65 (1945).)

s. a. 1, 593—5, 597/8

**Methylierung**

s. 1, 596



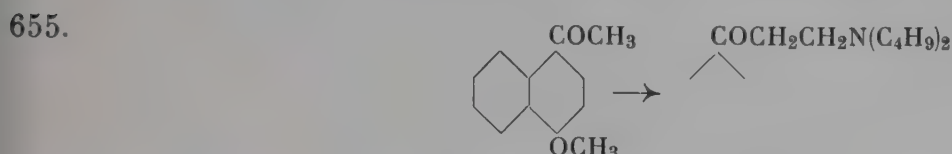
**Aminomethylierung  
Mannich-Reaktion**







Acetophenon mit Dimethylamin-hydrochlorid u. Paraformaldehyd in 95%ig. Alk. in Ggw. von etwas konz. HCl 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\beta$ -Dimethylaminopropiophenon-hydrochlorid. A: 68—72%. (C. E. Maxwell, Org. Synth. 23, 30 (1943).)



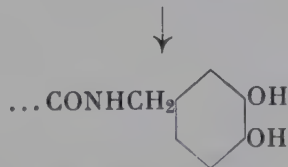
1-Aceto-4-methoxynaphton mit Dibutylamin-hydrochlorid, Paraformaldehyd u. ein wenig konz. HCl in Nitromethan-abs. Alk.-Toluol unter Rühren, Rückfluß u. Wasserabscheidung  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 92—93° gekocht  $\rightarrow$  4-Methoxy-1-( $\beta$ -dibutylamino)-propionaphton. A: 62%. — Nitromethan erwies sich als besonders geeignetes Lösungsmittel. (W. B. s. S. Winstein u. a., J. org. Chem. 11, 215 (1946). S. a. J. Schultz u. a., J. org. Chem. 11, 314 (1946).) s. a. 1, 599

### Dialkylaminoacetonitrile



Dimethylamin in W. unter kräftigem Rühren unterhalb 25° mit 37%ig. Formaldehyd, hierauf bei der gleichen Temp. mit 96%ig. NaCN, nach 1 Stde. mit konz. HCl versetzt u. 15 Stdn. stengelassen  $\rightarrow$  Dimethylaminoacetonitril. A: 73—83%. (R. A. Turner, Am. Soc. 68, 1607 (1946).)

### Substitution von Carbonsäureamiden über Carbonsäure-methylol-amide



2 g Sorbinsäureamid, Formaldehyd u. K-Carbonat in W. 2 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt u. am nächsten Tag aufgearbeitet  $\rightarrow$  2 g N-Methylolsorbinsäureamid, davon 1,8 g mit Brenzkatechin in konz. HCl-Alk. 48 Stdn. stengelassen  $\rightarrow$  1,7 g N-(3,4-Dioxybenzyl)-sorbinsäureamid. (R. D. Haworth u. A. H. Lamberton, Soc. 1946, 1003.)

### Styrylheterocyclen

s. 2, 685

### Indolyldenverbindungen

s. 2, 684

**Styrylbenzothiazole**

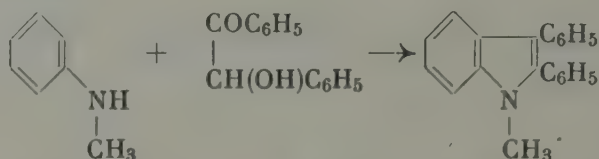
s. 1, 602

**Benzopyryliumsalze**

s. 1, 603

**2,3-Diphenylindole**

658.



p-Toluidin mit Benzoin u. konz. HCl unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  6-Methyl-2,3-diphenylindol. A: 90%. Ebenso: N-Methylanilin  $\rightarrow$  1-Methyl-2,3-diphenylindol. A: 52%. (W. B. s. E. Ritchie, J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales 80, 33 (1946); C. A. 41, 3094 c.)

**Tetrahydropyridinring**

s. 1, 600/1

**Chinolinring-Synthese**

s. 2, 686

**Bromwasserstoffsäure**

HBr

**Brommethylierung**H  $\rightarrow$  CH<sub>2</sub>Br

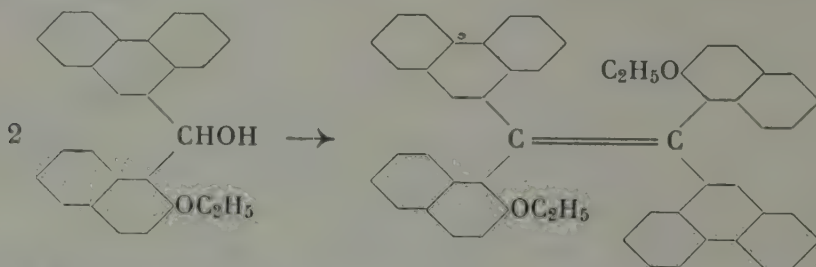
659.



3-Chlor-2,5-diphenylfuran mit Paraformaldehyd in HBr-Eisessig 25 Stdn. geschüttelt  $\rightarrow$  3-(Brommethyl)-4-chlor-2,5-diphenylfuran. A: 79%. (W. B. s. R. E. Lutz u. P. S. Bailey, Am. Soc. 68, 2002 (1946).)

**Aethylderivate aus Alkoholen**2 R  $\rightarrow$  R · R**Dimerisierung**

660.



Gewisse Diarylcarbinole werden durch starke Mineralsäuren zu Aethylenen dimerisiert. — B: (9-Phenanthryl)-(2-äthoxy-naphtyl-1)-carbinol mit 48%ig. HBr u. Essigsäure 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1,2-Di-[(9-phenanthryl)-(2-äthoxynaphtyl-1)]-äthylen. (W. B. s. F. Bergmann u. S. Israelashvili, Am. Soc. 68, 354 (1946).)

**Trimethincyanine**

s. 2, 687/8

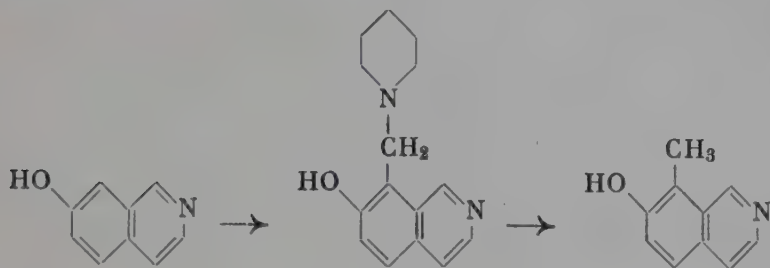
←

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Einführung der Methylgruppe in ar. Kerne** $H \rightarrow CH_3$ 

661.



Zu einer Lsg. von 7-Oxyisochinolin (Darst. s. 649) in abs. Methanol Piperidin gegeben, auf ca. 15° gekühlt, wss. 33%ig. Formaldehyd-Lsg. zugefügt, ca. 12 Stdn. bei Zimmertemp. stengelassen, zur Trockene eingedampft u. mit Na-Methylat in abs. Alkohol 10—12 Stdn. im Autoklaven auf 220° erhitzt  $\rightarrow$  7-Oxy-8-methylisochinolin. A: 63%. (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 860 (1945).)

**Aethylenderivate aus Ketonen** $CO \rightarrow C:C$ 

s. 2, 485

**Einführung der Aldehydgruppe in Heterocyclen** $H \rightarrow CHO$ **Aldehyde aus  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren über Anile**

s. 2, 689

**Methylketone aus Carbonsäuren  
Aufbau um 1 C-Atom** $COOH \rightarrow COCH_3$ 

s. 2, 690

**Ketone aus Carbonsäuren** $COOH \rightarrow COR$ 

s. 2, 691

**Alkylierung von Aminen** $NH \rightarrow NR$ 

s. 2, 692

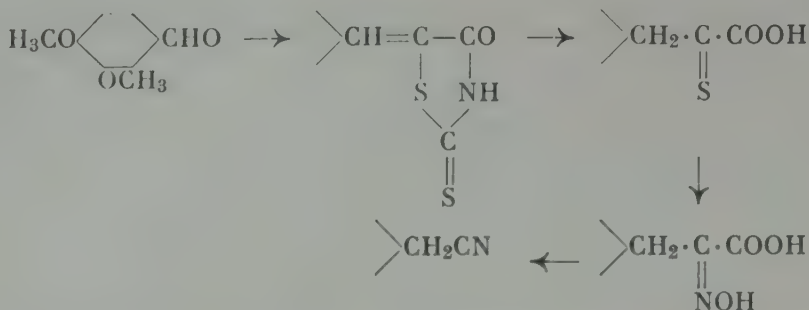
**Nitrile aus Aldehyden** $CHO \rightarrow CH_2CN$ 

Aufbau um 1 C-Atom

 $\alpha$ -Thioketocarbonsäuren aus Aldehyden

Aufbau um 2 C-Atome

662.



Veratrumaldehyd u. Rhodanin mit geschmolzenem Na-Acetat in Eisessig unter gelegentlichem Schütteln  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht  $\rightarrow$  Veratralrhodanin (A: 96%) in 15%ig. NaOH unter gelegentlichem Schütteln auf kochendem Wasserbad ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. bis zur vollständigen Lsg. erhitzt  $\rightarrow$  3,4-Dimethoxyphenyl-thiobrenztraubensäure (A: ca. 100%), davon 75 g mit Hydroxylamin-Lsg., dargestellt durch Auflösen von Na in Alk., Zugabe von Hydroxylamin-chlorhydrat u. Filtrieren, versetzt, die entstandene Lsg. ca. 20 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, den Alk. im Vakuum abdestilliert, den Rückstand in 5%ig. NaOH gelöst, vom Schwefel abfiltriert u. angesäuert  $\rightarrow$  72 g  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -3,4-dimethoxyphenyl-brenztraubensäure, davon 93 g in Acetanhydrid vorsichtig erwärmt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat  $\rightarrow$  65 g 3,4-Dimethoxyphenyl-acetonitril. (P. L. Julian u. B. M. Sturgis, Am. Soc. 57, 1126 (1935); s. a. J. A. Barltrop, Soc. 1946, 958. E. H. Fisher II. Hibbert, Soc. 69, 1208 (1947); Methode s. Gränacher u. a. Helv. 5, 610 (1922), 6, 458 (1923).)

Jodwasserstoffsäure

HJ

Austausch von Wasserstoff gegen Acetyl

H  $\rightarrow$  COCH<sub>3</sub>

s. 3, 651

Stickstoff †

CC † N

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Kernphenylierung

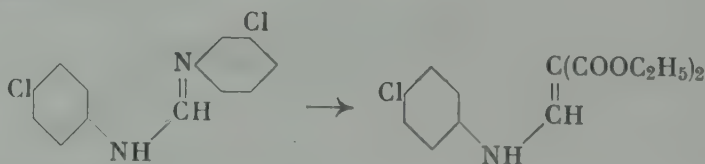
H  $\rightarrow$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

s. 1, 604

$\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -aminocarbonsäureester aus  
Formamidinen

 $\leftarrow$ 

663.



Bis-(m-chlorphenyl)-formamidin (Darst. s. 311) u. Malonsäurediäthylester  $3\frac{1}{2}$  Stdn. auf 116–120° erhitzt  $\rightarrow$  roher  $\alpha$ -Carbäthoxy- $\beta$ -m-chlor-

anilino-acrylsäureäthylester. Umsatz 38 %, A: 90 %. (C. C. Price u. R. M. Roberts, Am. Soc. 68, 1255 (1946).)

### $\beta$ -Acetanilidovinyl-N-heterocyclen

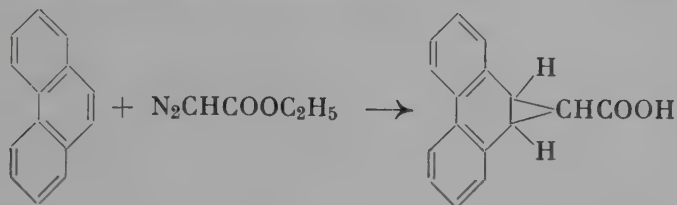
s. 2, 693

←

### Cyclopropanring aus Diazoverbindungen

○

664.



Auf 145–150° erhitztes Phenanthren unter Rühren innerhalb 10 Stdn. tropfenweise mit Diazoessigsäureäthylester versetzt u. das Reaktionsprodukt anschließend mit alkoh. NaOH verseift  $\rightarrow$  Dibenzonorcaradienecarbonsäure. Roh-A: 57, 4%. (N. L. Drake u. T. R. Sweeney, J. Org. Chem. 11, 67 (1946).)

### Carbazole aus Triazolen

s. 1, 614

←

Lithium

Li

### Einführung der Aldehydgruppe in ar. Kerne

H  $\rightarrow$  CHO

s. 2, 694

Natrium

Na

### Synthese sterinähnlicher Verbindungen

s. 1, 606

○

Natriumhydroxyd

NaOH

### Subst. Acetamidomalonester

s. 2, 695

←

Natronlauge

←

### Thiazinocyanine

s. 2, 696

←

### Chinolinring-Synthese mit Azomethinen

s. 1, 610

○

Natrium/Alkohol

NaOR

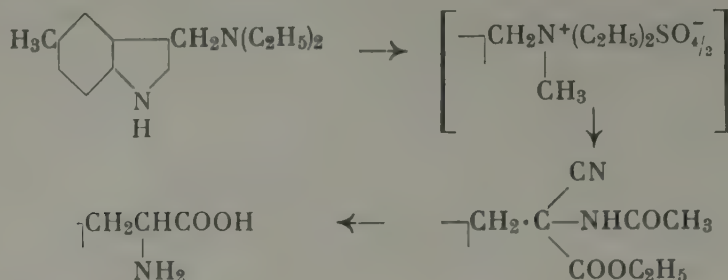
### $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus tert. Aminen

$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Aufbau um 2 C-Atome



665.



Eine Lsg. von Na in abs. Alk. mit 3-Diäthylaminomethyl-5-methylindol u. Acetamidocyanessigsäureäthylester versetzt, nach vollständiger Lsg. unter Rühren u. gelegentlichem Kühlen unterhalb 40° tropfenweise Dimethylsulfat zugefügt u. über Nacht stehengelassen →  $\alpha$ -Acetamido- $\alpha$ -cyan-(5-methylindol)-propionsäureäthylester (A: 87%) mit wss. NaOH 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 5-Methyltryptophan (A: 55%). (M. E. Jackman u. S. Archer, a. H. N. Rydon, Soc. 1948, 705. W. heterocyclische Verbindungen s. W. Herz, K. Dittmer u. J. S. Cristol, Am. Soc. 70, 504 (1948): N. F. Albertson, Am. Soc. 70, 669 (1948).)

### Alkylierung von $\beta$ -Ketocarbonsäureestern

#### Ringschluß zu Isocyclen

s. 2, 697

### Pyrimidinring

s. 1, 605

#### Natriumamid

NaNH<sub>2</sub>

### Synthese sterinähnlicher Verbindungen

s. 1, 606

#### Natriumacetat

Na(CH<sub>3</sub>COO)

### Cyanine

s. 1, 619; 2, 698

←

#### Natriumnitrit

NaNO<sub>2</sub>

### Vereinigung von Arylkernen

#### Gombergsche Diazokupplung

s. 1, 608

Ar + Ar' → Ar·Ar'

#### Phenylierung

s. 2, 700

#### Dimerisierung

s. 2, 701

### Vereinigung von Arylkernen

#### über Triazene

s. 1, 607

*Piperidin* $C_5H_{11}N$ **Chinolin-Synthese mit Azomethinen**

○

s. 1, 610/1

**Acridine**

s. 1, 609

*Kupfer*

Cu

**Carbazole aus Triazolen**

←

s. 1, 614

*Kupferchlorid* $CuCl_2$ **Diazokupplung**

←

s. 1, 616, s. a. G. A. R. Kon, Soc. 1948, 224

*Kupfercyanid* $CuCN$ **Austausch von Amino- gegen Cyangruppen** $NH_2 \rightarrow CN$ 

666. Na-4-Aminobiphenyl-3-sulfonat (Darst. s. 507) u.  $NaNO_2$  in W. unterhalb  $0^\circ$  unter kräftigem Rühren zu HCl gegeben, bei  $0^\circ$  20 Min. weitergerührt, filtriert u. den Rückstand bei  $50-60^\circ$  in kleinen Portionen unter Rühren zu CuCN, aus  $CuSO_4$  u. KCN, gegeben  $\rightarrow$  Na-4-Cyanbiphenyl-3-sulfonat. A: 83%. (J. E. Jones, J. org. Chem. 10, 537 (1945).)

*Zinkchlorid* $ZnCl_2$ **2,3-subst. Chinoline**

○

s. 1, 620

*Zinkcyanid* $Zn(CN)_2$ **Gattermann-Koch-Synthese****Aldehyde** $H \rightarrow CHO$ 

s. 1, 616, s. a. W. Gruber u. F. Traub, M. 77, 414 (1947)

**Methylierung** $H \rightarrow CH_3$ 

s. 1, 617

*Quecksilberoxyd* $HgO$ **Symm. Dialkyldiaryläthylene**

←

s. 1, 615

*Acetanhydrid* $(CH_3CO)_2O$ **Cyanine**

←

s. 1, 619

*Hexamethylenetetramin***Einführung der Aldehydgruppe in ar. Kerne****p-Dialkylaminobenzaldehyde**

s. 2, 702

*Hexamethylenetetramin/Borsäure***o-Oxyaldehyde aus Phenolen**

667. Die Duff-Reaktion zur Darst. von o-Oxyaldehyden aus Phenolen ist so allgemein anwendbar wie die Reimer-Tieman-Reaktion, ist aber kürzer u. gibt bessere Ausbeuten. Sie wurde bei mehreren Phenolen angewandt, bei denen die Reimer-Tiemann-Reaktion versagt. Nicht anwendbar ist sie bei Nitro-, Dinitro-, Thio-phenol u. 2-Oxypyridin. — Verbessertes Verfahren: Eine innige Mischung des Phenols mit Hexamethylenetetramin wird unter kräftigem Rühren bei 150° zu einer Lsg. von Borsäure in Glycerin gegeben u. 20 Min. bei 150—165° weitergerührt. — B: 2-Methyl-4-tert. amylphenol  $\rightarrow$  2-Oxy-3-methyl-5-tert. amylbenzaldehyd. A: 19%. (W. B. s. L. M. Liggett u. H. Diehl, Proc. Iowa Acad. Sci. 52, 191 (1945); C. A. 41, 110 e.)  
s. a. 1, 621

*Phosphoroxchlorid***Aldehydsynthesen mit Methylformanilid**

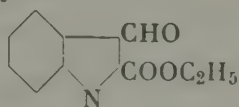
s. 1, 612

**p-Aminoaldehyde**

s. 2, 703

**heterocyclische Aldehyde**

668.



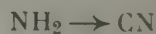
Eine Mischung von N-Methylformanilid u.  $POCl_3$  unter Wasserausschluß 15 Min. gerührt, hierauf Äthylendichlorid u. 2-Carbäthoxyindol zugegeben u. 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2-Carbäthoxyindol-3-aldehyd. A: 99,5%. (W. B. s. A. C. Shabica u. a., Am. Soc. 68, 1156 (1946).)

*Salzsäure***Naphtalinring-Synthese**

s. 2, 704

*Nickelsulfat***Austausch von Amino- gegen Cyan-Gruppen**

s. 2, 705



*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Diarylacroleine**

←

s. 2, 706

## Halogen †

CC †† Hal

*Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Diazomethylketone aus Carbonsäurechloriden**



s. 2, 707

**Synthesen mit Diazomethan.**

**Aufbau um 1 C-Atom**

**Diazomethylketone aus Carbonsäurechloriden**



s. 2, 707

**Oxymethylketone aus Carbonsäuren**



s. 1, 626

**Halogenmethylketone aus Carbonsäurechloriden**



s. 1, 623—5

**Aminomethylketone über Halogenmethylketone**



s. 3, 334

**Arndt-Eistertscher Säureaufbau**



s. 1, 627—30; 2, 216, 771

**Homoamide**



s. 1, 631; 2. 708

*Lithium*

Li

**Austausch von Brom gegen Methyl**



s. 1, 632

*Natrium*

Na

**Synthese von Kohlenwasserstoffen**

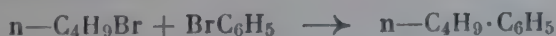


s. 2, 710b

**Wurtz-Fittig-Synthese**



669.



Zu Na-Schnitzeln, die mit trockenem Ae. bedeckt sind, innerhalb  $2\frac{1}{2}$  Stdn. u. möglichst bei ca.  $20^\circ$  eine Mischung von n-Butylbro-

mid u. Brombenzol allmählich zugetropft u. unter gelegentlichem Schütteln 2 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen → n-Butylbenzol. A: 65—70%. (R. R. Read, L. S. Foster, A. Russell u. V. L. Simril, Org. Synth. 25, 11 (1945).)

s. a. 1, 633; 2, 710/a; optisch aktive Kohlenwasserstoffe s. R. L. Letsinger, Am. Soc. 70, 406 (1948)

### Arylierung über Aether

s. 3, 690

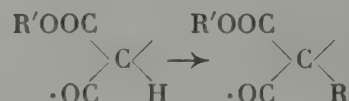
### Alkylierung von Acyloinen

s. 3, 616



### Alkylierung von β-Ketocarbonsäureestern

s. 1, 638



### Malonestersynthese

s. 2, 485, 711

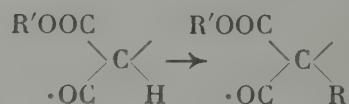


Kalium

K

### Alkylierung von β-Ketocarbonsäureestern

s. 2, 713



### Reaktionsträge Ester

s. 2, 712

Natronlauge

NaOH

### Einführung der Aldehydgruppe in ar. Kerne nach Reimer-Tiemann



670.



Eine Lsg. von β-Naphtol in 95%ig. Alk. u. NaOH bei 70—80° unter Rühren tropfenweise mit Chloroform so versetzt, daß ohne weiteres Erhitzen gelindes Sieden aufrechterhalten wurde, u. hierauf noch 1 Stde. weitergerührt → 2-Oxy-1-naphtaldehyd. A: 38—48%. (A. Russell u. L. B. Lockhart, Org. Synth. 22, 63 (1942).)

s. a. 2, 714

Kaliumhydroxyd

KOH

### Polyarylkondensation

s. 1, 652

○

Alkalialkoholate

### Alkylcarbonate als Lösungsmittel für Metallierungs- u. Alkylierungsreaktionen

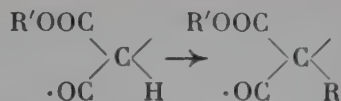
s. 1, 635



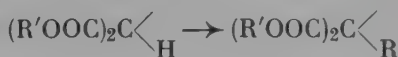


**Alkylierung von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern**

s. 1, 636

**Alkylierung von monosubst. Malonestern**

s. 1, 642



Natriumalkoholat u. dgl.

NaOR

**Alkylierung von Ketonen**

671.



Gewisse Ketone, bei denen  $\text{NaNH}_2$  Selbstkondensation bewirkt, können mit Na-tert. Amylat alkyliert werden. — B: Acetophenon u. Allylbromid mit Na-tert. Amylat in Xylol  $\rightarrow$  Triallyl-acetophenon. A: 70%. (W. B. s. G. Vavon u. J. Conia, C. r. 223, 245 (1946).)

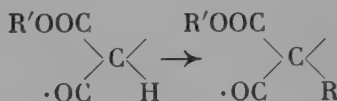
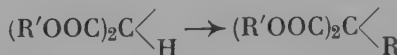
s. a. 2, 715, 732, 782

**Alkylierung und Spaltung von 1,3-Ketosulfonen**

s. 2, 716

**Alkylierung von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern**

s. 1, 637; 2, 717/8, 827

**Alkylierung von Malonestern**

672.

Bei der Alkylierung von Malon- u. Cyanessigestern kann die Ausbeute dadurch erhöht werden, daß man Na-Aethylat zur Mischung des Esters u. des Halogenids so zugibt, daß ein Tropfen der Reaktionsmischung Phenolphthalein-Papier höchstens schwach blaßrot färbt. — Auch bei der Kondensation von Harnstoff mit Na-Methylat zu Barbitursäuren kann durch dieses Verfahren die Ausbeute erhöht werden. (B. s. M. A. Phillips, Ind. Chemist, 21, 678 (1945).)

s. a. 1, 639

**Malonestersynthese**

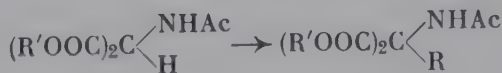
s. 1, 640/1; 2, 719, 821

**Cyclohexanonring-Synthese**

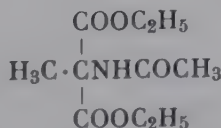
s. 2, 720

**Alkylierung von monosubst. Malonestern**

s. 1, 643/4; 2, 721

**Alkylierung von Acylaminomalonestern**

673.

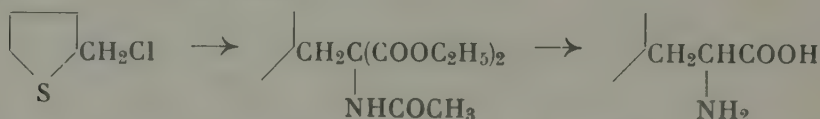


Acetamidomalonsäurediäthylester u. Acetamidocyanessigsäureäthylester werden im allgemeinen dadurch alkyliert, daß man ihre Na-Salze mit einem 5—10%ig. Ueberschuß eines Alkylhalogenids bis zur neutralen Reaktion auf Lakmus unter Rückfluß kocht. Bereits in Ggw. von wenigen % Wasser sinkt die Ausbeute. — B: Eine Lsg. von Na u. Acetamidomalonsäureester in Alk. mit Methyljodid versetzt u. 13 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Methylacetamidomalonsäure-diäthylester. A: 88%. (W. B. s. N. F. Albertson, Am. Soc. 68, 450 (1946).)

### $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Halogeniden Aufbau um 2 C-Atome



674.



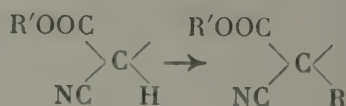
Durch Kochen in Toluol gereinigtes Na in abs. Alk. gelöst, Acetamidomalonester u. hierauf 2-Chlormethylthiophen zugegeben u. 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Thenylacetamidomalonsäurediäthylester (A: 87,7%) mit 48%ig. HBr 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\beta$ -2-Thienylalanin (Roh-A: 78%). (K. Dittmer, W. Herz u. J. S. Chambers, J. biol. Chem. 166, 541 (1946); s. a. H. Erlenmeyer u. W. Grubenmann, Helv. 30, 297 (1947).)  
s. a. 1, 644

### Alkylierung von Bernsteinsäureestern 4-Oxy-2-naphtoesäuren

s. 1, 645

### Alkylierung von $\alpha$ -Cyancarbonsäureestern

s. 1, 646; 2, 722; 3, 672

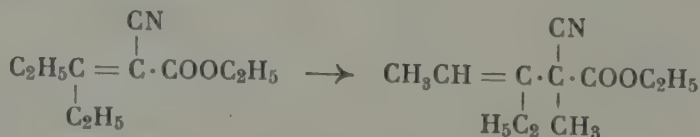


### Phenylcyansubstituierte Carbonsäuren

s. 1, 647

### gleichzeitig Wanderung der Doppelbindung Dialkylvinyl-alkylcyanessigester aus Alkylidencyanessigestern

675.



Zu einer Lsg. von Na in abs. Alk., die durch teilweises Eintauchen in ein Trockeneisbad auf  $-5^\circ$  gekühlt wurde, unter Rühren 2-Cyan-3-äthylpenten-2-säureäthylester innerhalb 8—10 Min. getropft, 20 Min. weitergerührt, aus dem Tropftrichter so schnell als möglich Methyljodid

zugegeben, sofort mit starker Flamme schnell zum Sieden erhitzt, die heftige Reaktion ohne Kühlung ablaufen gelassen, außer wenn sehr viel durch den Kühler entweicht, nach Abklingen der Reaktion noch 10–15 Min. bis zur neutralen Reaktion auf Lakmus unter Rückfluß gekocht → 2-Cyan-3-äthyl-2-methylpenten-3-säureäthylester. A: 81–87%. – Die Methode ist allgemein anwendbar. (E. M. Hancock u. A. C. Cope, Org. Synth. 25, 44 (1945).)

### $\alpha$ -Acyl-lävulinsäureester

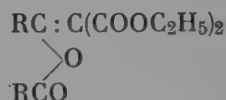
s. 1, 648

### $\omega$ -Halogen- $\beta$ -ketocarbonsäureester

s. 1, 649, 770

### Enollactone

s. 1, 650



### $\beta$ , $\beta'$ -Diketocarbonsäureester, die zugleich $\gamma$ -Diketone sind

s. 1, 651

### $\beta$ -Arylisopropylamine aus ar. Aldehyden über Glycidssäureester

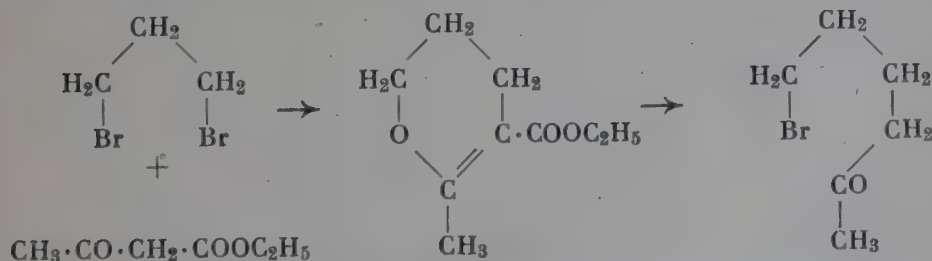
#### Darzens-Reaktion

s. 1, 634

### Austausch von Brom gegen Acetonyl Pyranring-Synthese und -Oeffnung



676.



1 Mol Acetessigester, 1 Mol Trimethylenbromid u. 2 Mol Na in Alk. 22 Stdn. auf 80–85° erhitzt → 2-Methyl-3-carbäthoxy-5,6-dihydropyran (A: 80%) mit 48%ig. HBr 4 Stdn. bei Zimmertemp. u. 3 Stdn. unter Sieden gerührt → 6-Bromhexan-2-on. A: 70%. (E. P. Anderson, J. V. Crawford u. M. L. Sherrill, Am. Soc. 68, 1294 (1946).)

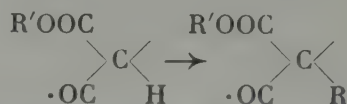
### Kalium-tert.-butylat

KOR

### Alkylierung von Ketonen

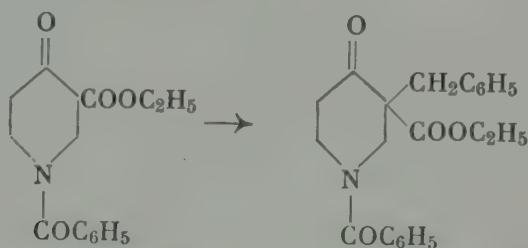


s. 2, 723/4

**Alkylierung von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern**

677. Im allgemeinen ist K-t-Butylat das beste Kondensationsmittel, besonders zur Alkylierung von  $\alpha$ -subst. Acetessigestern. Für spezielle Fälle können empfohlen werden: Na-Aethylat zur Alkylierung mit n-Butylhalogeniden, K-Aethylat zur Alkylierung mit i-Butyl- u. s-Butyl-jodiden, ferner Na, NaH o.  $\text{NaNH}_2$  in Dioxan. Alkyljodide reagieren schneller, geben aber nicht immer wesentlich bessere Ausbeuten. Die maximalen Ausbeuten betrugen bei n-Butylhalogeniden 80%, bei i-Butyl- u. s-Butyl-halogeniden 55—65%. (B. s. W. B. u. A. Renfrow, Am. Soc. 68, 1801 (1946).)

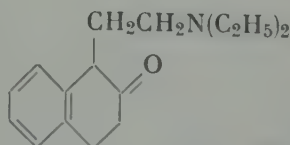
678.



1-Benzoyl-3-carbäthoxy-4-piperidon mit Benzylchlorid in einer Lsg. von K in tert.-Butylalkohol unter  $\text{N}_2$  10 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Benzoyl-3-benzyl-3-carbäthoxy-4-piperidon. A: 88%. (G. Stork u. S. M. McElvain, Am. Soc. 68, 1053 (1946).)

**Natriumamid****Alkylierung von Ketonen**  
s. 1, 655**Aminoalkylierung**

679.



5 g  $\beta$ -Tetralon u. Diäthylaminoäthylchlorid in Toluol unter  $\text{N}_2$ , unterhalb  $35^\circ$  u. unter Rühren mit fein pulverisiertem  $\text{NaNH}_2$  versetzt, unter weiterem Rühren 5 Stdn. auf  $85^\circ$  erwärmt u. noch 1 Stde. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  6 g 2-Keto-1-( $\beta$ -diäthyl-amino-äthyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin. (W. B. s. J. A. Barltrop, Soc. 1946, 958; Methode s. Eisleb, B. 74, 1433 (1941).)

**Einführung von angularen Methylgruppen**

s. 2, 725a

**Verzweigte Carbonsäuren**

s. 2, 725



**Alkylierung von Nitrilen**

680.



Zu  $\text{NaNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$  (ausführliche Darst. aus Na in Ggw. von etwas  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (s. Original) unter Kühlung mit Trockeneis innerhalb 10 Min. Benzylecyanid gegeben, das Trockeneis-Bad entfernt, 15 Min. gerührt, schwefelfreies Toluol u. trockenen Ae. zugetropft,  $\text{NH}_3$  u. den größten Teil des Ae. abdampfen gelassen, zur warmen Lsg., evtl. unter Kühlung, innerhalb ca. 20 Min. Bromcyclohexan gegeben u. noch 2 Stdn. im Oelbad unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$   $\alpha$ -Cyclohexylphenylacetonitril. A: 65—77%. (E. M. Hancock u. A. C. Cope, Org. Synth. 25, 25 (1945). S. a. G. Newberg u. W. Webster, Soc. 1947, 738; C. H. Tilford, Am. Soc. 69, 2902 (1947).

s. 1, 656; s. a. E. C. Horning, M. G. Horning u. E. J. Platt, Am. Soc. 70, 2072 (1948)

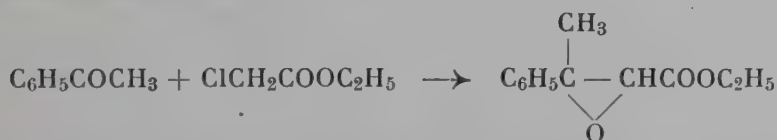
**Acetylen-carbonsäuren**

s. 1, 654

**Glycidsäureester aus Ketonen und** **$\alpha$ -Halogen-carbonsäureestern****Darzens-Claisen-Reaktion**

←

681.



Acetophenon u. Chloressigsäureäthylester in Bzl. unter Rühren bei 15 bis  $20^\circ$  innerhalb 2 Stdn. mit fein pulverisiertem  $\text{NaNH}_2$  versetzt u. noch 2 Stdn. bei Zimmertemp. weitergerührt  $\rightarrow$   $\beta$ -Methyl- $\beta$ -phenyl-glycid-säure-äthylester (Ausg. f. 77). A: 62—64%. (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 24, 82 (1944).)

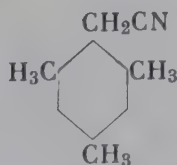
**Natriumcyanid****Nitrile aus Halogeniden**

682.



Eine wss. Lsg. von  $\text{NaCN}$  unter kräftigem Rühren innerhalb 15 Min. mit einer Lsg. von  $\beta$ -Aethoxyäthylbromid (Darst. s. 465) in 95%ig. Alk. versetzt u. unter weiterem Rühren 10 Stdn. gelinde gekocht  $\rightarrow$   $\beta$ -Aethoxypropionitril. A: 52—58%. (G. C. Harrison u. H. Diehl, Org. Synth. 23, 33 (1943).)

683.





Zu einer Lsg. von NaCN in W.-Alk. unter Rühren u. Erhitzen im sd. Wasserbad langsam  $\alpha^2$ -Chlorisodurol (Darst. s. 653) gegeben u. weitere 3 Stdn. erhitzt u. gerührt  $\rightarrow$  Mesitylacetonitril (Ausg. f. 196). A: 89—93%. (W. B. s. R. C. Fuson u. N. Rabjohn, Org. Synth. 25, 65 1945).)

s. a. 1, 657

### Carbonsäuren aus Alkoholen



s. 2, 726

### Carbonsäuren aus Halogeniden



s. 1, 658

### Kaliumcyanid

KCN

s. 2, 727

### Kaliumjodid

KJ

### Nitrile aus Halogeniden

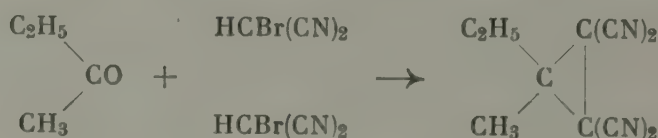


s. 3, 687

### Tetracyan-cyclopropane aus Oxoverbindungen

○

684.



Monobrommalonitril kann mit Ketonen u. Aldehyden unter Einwirkung von KJ zu Tetracyan-cyclopropanen kondensiert werden. B: Monobrommalonitril u. Methyläthylketon mit KJ in Alk.-W.  $\rightarrow$  3-Methyl-3-äthyl-1,1,2,2-tetracyan-cyclopropan. A: 68%. (W. B. s. S. Wideqvist, Ark. Kemi 20 B, Nr. 4 (1945).)

### Triäthylamin

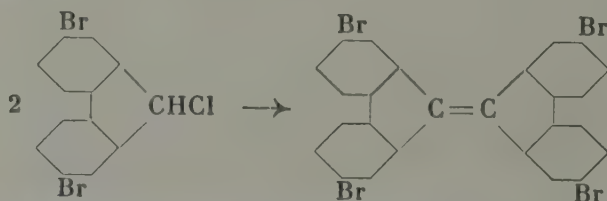
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

### Aethylenderivate aus Halogeniden



### Dimerisierung

685.



Eine Lsg. von 2 g 2,7-Dibrom-9-chlorfluoren in Nitromethan mit Triäthylamin im Einschlußrohr 1 Stde. auf 100° erhitzt  $\rightarrow$  1,63 g 2,7,2',7'-Tetrabromdibiphenylenäthyl. — Die Verwendung von alkoh. NaOH oder Triäthylamin in Isoamyläther war unbefriedigend. (L. A. Pinck u. G. E. Hilbert, Am. Soc. 68, 2014 (1946).)

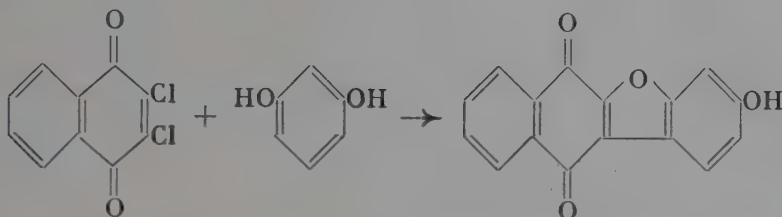
Pyridin

 $C_5H_5N$ **Furanring-Synthese**

s. 1, 659

**Brasanring**

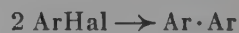
686.



45 g 2,3-Dichlornaphtochinon u. Resorcin in Pyridin 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  40 g 3-Oxybrasanchinon. — Damit sich nicht nur ein Arylätber, sondern ein Furanring bildet, muß die o-Stellung zur Hydroxylgruppe genügend reaktionsfähig sein. (W. B. s. B. Eistert, Chem. B. 80, 47 (1947).)

Kupfer

Cu

**Diaryle aus Arylhalogeniden**

s. 1, 660—2; s. a. W. Davey, R. W. Latter, Soc. 1947, 264

Kupfercyanid

CuCN

**Nitrile aus Halogeniden**

687.



Allylchlorid mit CuCN u. KJ unter Wasserausschluß, Rühren u. Rückfluß ca. 7 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt  $\rightarrow$  Allylcyanid (Ausg. f. 198). A: 79—84%. (C. W. Smith u. H. R. Snyder, Org. Synth. 24, 97 (1944).)

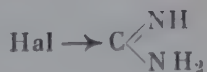
s. a. 2, 728

**Rosenmund-von Braunsche Nitrilsynthese**

688.

9-Bromphenanthren unter Rühren bei 250° mit CuCN versetzt, 15 Min. bis zum Einsetzen der Reaktion auf 280° erhitzt, ohne weiteres Erhitzen, aber unter Rühren innerhalb 15 Minuten nochmals mit CuCN versetzt u. noch  $\frac{1}{2}$  Stde. gerührt  $\rightarrow$  9-Cyanphenanthren. A: 87%. (M. A. Goldberg, E. P. Ordas u. G. Carsch, Am. Soc. 69, 260 (1947).)

s. a. 1, 663—6

**Amidine aus Halogeniden über Nitrile**

s. 2, 729

**Acyleyanide aus Carbonsäurechloriden**

689.



Benzoylchlorid mit CuCN unter gelegentlichem kräftigem Schütteln 1½ Stdn. auf 220—230° Oelbadtemp. erhitzt  $\rightarrow$  Benzoylcyanid (Ausg. f. 197). A: 60—65%. (T. S. Oakwood u. C. A. Weisgerber, Org. Synth. 24, 14 (1944).)

*Silber**Ag***Dimerisierung unter Halogenabspaltung**

s. 1, 699

*Magnesium**Mg***Synthese von Kohlenwasserstoffen****Dimerisierung**

s. 1, 668

**Phenanthrenring-Synthese**

s. 2, 730

○

**Synthesen mit  $\alpha$ -Alkoxyhalogeniden**

s. 1, 775

←

**Olefinketten-Synthese**

s. 2, 731

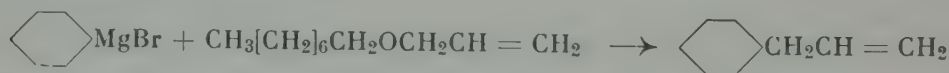
**Ungesättigte Fettsäuren**

s. 2, 821

**Arylierung über Aether**

←

690.

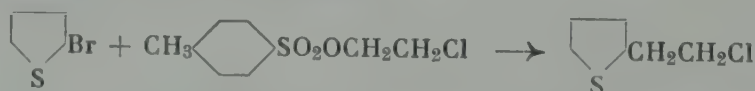


n-Octylallyläther mit konz. Phenyl-Mg-bromid-Lsg. 6 Stdn. auf 75° erwärmt  $\rightarrow$  Allylbenzol. A: 85%. (A. 557, 46.) — 1-Phenylnaphtyläther u. Phenyl-Na, aus Chlorbenzol u. Na, in Bzl. 5 Stdn. geschüttelt u. dann 6 Stdn. auf 70° erwärmt  $\rightarrow$  2-Phenyl-1-naphtol. Roh-A: 63%. (A. 557, 25.) (W. B. s. A. Lüttringhaus u. a., A. 557, 25, 46 (1945); C. A. 40, 5417, 8; s. a. die folgenden Arbeiten.)

**Kohlenwasserstoffe aus Tosylaten**

←

691.



2-Bromthiophen mit Mg in Ae. u. hierauf mit  $\beta$ -Chloräthyl-p-toluolsulfonat umgesetzt  $\rightarrow$   $\beta$ -(2-Thienyl)-äthylchlorid. A: 71,4%. (F. F. Blicke u. F. Leonard, Am. Soc. 68, 1934 (1946). Methode s. S. S. Ros-sander u. C. S. Marvel, Am. Soc. 50, 1491 (1928).)

**Kohlenwasserstoffe aus Ketonen**

s. 1, 669

←

**Aethylenderivate aus Ketonen**

s. 1, 753; 637

CO → C:C

**Methylenverbindungen**

s. 2, 659

**p-subst. Aryläthylene**

s. 1, 670

**Homologe Anthracene aus Anthrachinonen**

s. 1, 671

**Prim. Alkohole**J → CH<sub>2</sub>OH**Austausch von Jod gegen Oxymethyl**

s. 2, 732

**Tiffeneau-Umlagerung**

s. 1, 672; s. a. M. Mousseron u. Nguyen-Phuoc-Du, Bl. 1948, 91

←

**Subst. β-Aethylalkohole**Hal → CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH**Synthesen mit Aethylenoxyd**

s. 1, 673—6; 2, 733

**Zusatz eines Aktivators**

s. 1, 674; s. a. T. W. Jezierski, Roczniki Chem. 20, 47 (1946); C. A. 42, 1910 d.

**Aldehyde**

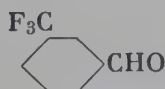
Hal → CHO

**mit Orthoameisensäureester**

s. 1, 683

**mit Methylformanilid**

692.



Zu m-Trifluormethylphenyl-Mg-bromid aus m-Brombenzotrifluorid u. Mg in Ae. innerhalb 3 Min. unter Eiskühlung N-Methylformanilid gegeben, 3 Stdn. weitergerührt u. durch vorsichtiges Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hydrolysiert → m-Trifluormethylbenzaldehyd. A: 51,8%. (W. B. s. H. Gilman u. a., Am. Soc. 68, 426 (1946).)

**Ketone aus Carbonsäureanhydriden**

s. 2, 734

CO·O·OC → COR

**Ketone aus Carbonsäurechloriden**

s. 2, 735

COCl → COR

**Acylierung von β-Ketocarbonsäureestern**

s. 1, 688

**Acylierung von Malonsäureestern**

s. 3, 739

**Benzile aus Carbonsäurechloriden  
Dimerisierung**

s. 1, 684

**Carbonsäuren**

693. 3-Brom-p-cymol in Mg in trockenem Ae. behandelt u. hierauf innerhalb 9 Stdn. Trockeneis zugegeben  $\rightarrow$  3-Methyl-6-isopropylbenzoesäure. A: 56%. — Die Verwendung von Trockeneis ist eine bequemere Carboxylierungsmethode als die Verwendung von  $\text{CO}_2$ -Gas unter Druck. (C. T. Lester u. C. F. Bailey, Am. Soc. 68, 375 (1946).) s. a. 1, 685/6

**Zink/Kupfer****Ketone aus Carbonsäurechloriden**

s. 2, 736

**Zinkalkyle****Ketone aus Carbonsäuren  
über Carbonsäurechloride**

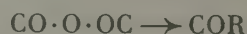
s. 1, 695

**Zinkalkylhalogenide**

s. 1, 696

**Ketone aus Carbonsäureanhydriden**

s. 1, 697

**Zinkchlorid****Ketone aus Carbonsäurechloriden**

s. 2, 738; s. a. A. B. Kuchkarov u. I. P. Tsukavanik, J. Gen. Chem. (UdSSR.) 18, 320 (1948)

**Cumaran- bzw. Chromanderivate aus  
zweiwertigen Phenolen**

s. 1, 698

**Tokopherol-Synthese**

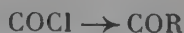
s. 2, 739

**Cadmium****Ketone und Ketocarbonsäuren aus  
Carbonsäureanhydriden**

s. 2, 740





**Ketone aus Carbonsäurechloriden**

694.



Einfache u. subst. Ketone, außer solche mit hochaktiver Ketogruppe, können aus Carbonsäurechloriden u. Cd-Alkylen mit Ausbeuten von 50—84% dargestellt werden. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Bzl., dagegen nicht Dibutyläther. Di-sek.-alkyl-Cd gibt schlechte Ausbeuten. — B: Isoamyl-Mg-bromid aus Mg u. Isoamylbromid mit  $\text{CdCl}_2$  in Ae. 30—35 Min. unter Rückfluß gekocht, den Ae. durch Bzl. ersetzt,  $\beta$ -Carbomethoxypropionylchlorid zugegeben u. noch 1 Stde. unter Rühren u. Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  4-Keto-7-methyl-octansäuremethylester. A: 78,7%. (W. B. s. J. Cason, Am. Soc. 68, 2078 (1946). S. a. W. G. Dauben, J. org. Chem. 13, 313 (1948).

**Quecksilber***Hg***Dimerisierung unter Halogenabspaltung**

s. 1, 699

**Amalgamiertes Aluminium***Al, Hg***Alkylierung von Isocyclen**

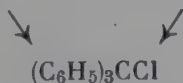
s. 1, 700

**Aluminiumchlorid***AlCl<sub>3</sub>* **$\omega$ -Chlorallylisocyclen**

s. 1, 701/2

**Triarylverbindungen** $\leftarrow$ 

695.



Trockenes, thiophenfreies Benzol u. trockenen, schwefelfreien  $\text{CCl}_4$  unter Eiskühlung allmählich innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit  $\text{AlCl}_3$  versetzt, ohne daß die Reaktionsmischung ins Kochen kommt, nach weiteren 15 Min. das Eisbad entfernt u. nach Aufhören der Wärmeentwicklung ca. 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis die HCl-Entwicklung aufhört  $\rightarrow$  Triphenylchlormethan. A: 70—85%. Bei der Aufarbeitung muß mit Acetylchlorid behandelt werden, um das leicht entstehende Triphenylcarbinol (s. a. CC Hal. 562) in das Chlorid zurückzuverwandeln. (C. R. Hauser u. B. E. Hudson, jr., Org. Synth. 23, 102 (1943).)

**Oxindol-Ringschluß**

○

s. 2, 741

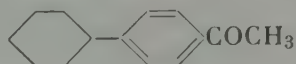
**Einführung der Aldehydgruppe in ar. Kerne  
Gattermann-Koch-Synthese**

696. Die äquimolekulare Mischung von CO- u. HCl-Gas, die zur Reaktion mit ar. Kohlenwasserstoffen in Ggw. von Cu- oder Al-Chlorid gebraucht wird, um ar. Aldehyde zu bilden, kann leicht durch tropfenweises Zugabe von Chlorsulfonsäure zu wasserfreier oder technischer (96—98%ig.) Ameisensäure bei Zimmertemp. erhalten werden. (L. Bert, C. r. 221, 77 (1945).)

### Ketonsynthesen nach Friedel-Crafts



697.



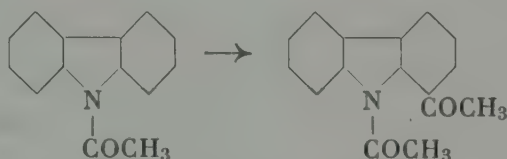
Die Modifikation der Friedl-Craftsschen Synthese nach Perrier, B. 33, 815 (1900), wobei der Kohlenwasserstoff zu einem vorgebildeten Komplex von  $AlCl_3$  u. dem Säurechlorid gegeben wird, ist dem üblichen Verfahren überlegen, weil sie einfacher u. schneller ist, weniger Harze u. bessere Ausbeuten gibt. — B: Zu einer Suspension von wasserfreiem  $AlCl_3$  in  $CCl_4$  unter kräftigem Rühren u. Eiskühlung innerhalb 15 Min. Acetylchlorid gegeben, hierauf unterhalb  $5^\circ$  innerhalb 3 Stdn. Cyclohexylbenzol zugetropft u. eine weitere Stde. gerührt  $\rightarrow$  p-Cyclohexylacetophenon. A: 91%. (W. B. s. D. T. Mowry, M. Renoll u. W. F. Huber, Am. Soc. 68, 1105 (1946).)

698.



Zu Bromacetyl bromid in frisch dest.  $CS_2$  unter Rühren u. Kühlen mit Eis- $CaCl_2$  wasserfreies  $AlCl_3$ , hierauf tropfenweise Guajacol gegeben, 1 Stde. bei tiefer Temp. u. 6 Stdn. bei Zimmertemp. weitergerührt  $\rightarrow$  4-Bromacetylguajacol. A: 75%. — Beim Arbeiten unter Kühlung findet keine Demethylierung statt. (B. Riegel u. H. Wittcoff, Am. Soc. 68, 1913 (1946), C. A. 41, 3099 h.)

699.



9-Acetylcarbazol mit Acetylchlorid u.  $AlCl_3$  in Ggw. von  $CaBr_2$  oder  $MgBr_2$  in  $CS_2$  unter Kühlung zusammengebracht u. dann 2 Stdn. auf  $55$ — $60^\circ$  erwärmt  $\rightarrow$  1,9-Diacetylcarbazol. A: 80—84%. — Die Ggw. von Bromiden, besonders der 2. u. 3. Elementgruppe, begünstigt die Reaktion, vor allem, wenn gewöhnliches, nicht sublimiertes  $AlCl_3$  verwendet wird. (W. B. s. A. A. Berlin, J. Gen. Chem. (U.S.S.R.) 14, 1096 (1944); C. A. 40, 4054, 8.)

700.



Zu einer Lsg. von 4-Methylimidazol-2 u.  $\omega$ -Carbäthoxyvalerylchlorid in Nitrobenzol allmählich unter Rühren u. Kühlen wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  gegeben u. 5 Stdn. auf  $65^\circ$  erwärmt, bis die  $\text{HCl}$ -Entwicklung aufgehört hat  $\rightarrow$  4-Methyl-5-( $\omega$ -carbäthoxyvaleryl)-imidazol-2. A: 61,9%. (W. B. s. R. Duschinsky u. L. A. Dolan, Am. Soc. 67, 2079 (1945).)

s. a. 1, 703/4, 707–9; 2, 742, 744–8

**Orientierung bei der Acylierung  
von Phenol u. bei der Umlagerung  
von Phenolestern**

s. 1, 705

**Acylierbarkeit des Benzolkerns  
der Indole u. Chinoline**

s. 1, 706

**Acyhydrochinonäther**

s. 1, 710

**Benzoylbenzoesäureester**

s. 2, 743

**Einführung der Gruppen  $\text{COCOOH}$ ,  
 $\text{CHOHCOOH}$  u.  $\text{CH}_2\text{COOH}$  in ar. Kerne**

s. 1, 712

**Oxydativer Ringschluß bei  
Friedel-Crafts-Reaktionen**

○

s. 2, 749

*Zinn(IV)-chlorid*

$\text{SnCl}_4$

**Ketone aus Carbonsäurechloriden**

$\text{COCl} \rightarrow \text{COR}$

s. 2, 751

*Eisen(III)-chlorid*

$\text{FeCl}_3$

**Ketonsynthese**

$\text{ArH} \rightarrow \text{ArCOR}$

s. 2, 746

*Eisen(III)-chlorid/Magnesium*

$\text{FeCl}_3/\text{Mg}$

**Dimerisierung von Halogeniden**

$2 \text{RHal} \rightarrow \text{R} \cdot \text{R}$

s. 1, 668

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

**Einführung der Carboxylgruppe in  
den Pyrazolring**

$\text{H} \rightarrow \text{COOH}$

s. 1, 530

**Schwefel †****CC † S***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Aethylenderivate aus Sulfonen**

←

s. 1, 615

**Cyclohexenring über Sulfone**

s. 1, 713

**Nitrile aus Aldehyd-bisulfit-  
verbindungen****Aufbau um 1 C-Atom**

s. 2, 752

*Kaliumcarbonat* $\text{K}_2\text{CO}_3$ **Thiazincyanine**

←

s. 2, 753

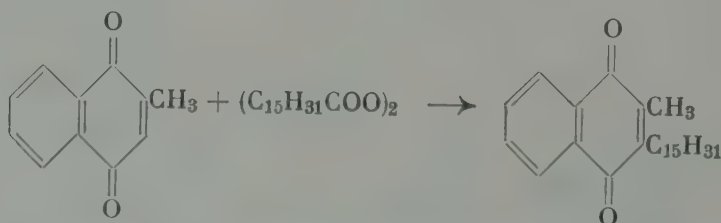
*Pyridin* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ **Cyanine**

s. 1, 714

**Kohlenstoff †****CC † C***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Alkylierung von p-Chinonen  
mit Acylperoxyden**

←

701.



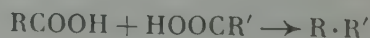
Di-palmitoylperoxyd u. 2-Methylnaphtochinon in Ligroin unter Rühren bis zur Lsg. allmählich auf  $90^\circ$  u. nach 1 Stde. 30 Min. auf  $100^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  2-Methyl-3-pentadecyl-1,4-naphtochinon. A: 60%. (W. B. s. L. F. Fieser u. A. E. Oxford, Am. Soc. 64, 2060 (1942). S. a. Am. Soc. 69, 2338 (1947).)

*Elektrolyse*

↗

**Ketone aus Carbonsäuren nach Kolbe**

s. 1, 715/6





Natronlauge

NaOH

**Thioindoxylsynthese**

○

s. 1, 717

Natriumalkoholat

NaOR

**C-Acyl-Austausch**

←

702.



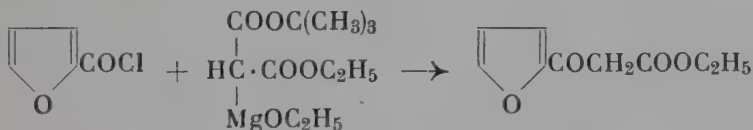
Zu einer Lsg. von Na in abs. Alk. Acetessigester gegeben, unter anfänglichem Rühren, im Wasserstrahlvakuum, u. schließlich durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Dampfbad bei 2 mm den Alk. vollständig entfernt, zu dem auf Zimmertemp. abgekühlten Rückstand Benzoesäureäthylester gegeben, 6 Stdn. auf 140—150° u. innerhalb einer weiteren Stde. auf 180° erhitzt, wobei ein Teil destilliert → Benzoylessigsäureäthylester. A: 50—55%. (S. M. McElvain u. K. H. Weber, Org. Synth. 23, 35 (1943).)

Magnesium

Mg

**β-Ketocarbonsäureester aus Carbonsäurechloriden**

703.



Aethyl-t-butylmalonat mit Mg-Aethylat in Ae. in das Aethoxy-Mg-Derivat übergeführt, hierauf 2-Furoylchlorid in Ae. zugegeben, 15 Min. unter Rückfluß gekocht, unter Kühlung mit W. versetzt, ausgeäthert, den Ae.-Rückstand in trockenem Bzl. aufgenommen, das W. durch Destillation vollständig entfernt u. mit Toluolsulfonsäure 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht → 2-Furoyl-essigsäure-äthylester. A: 70%. (W. B. s. D. S. Breslow, E. Baumgarten u. C. R. Hauser, Am. Soc. 66, 1286 (1944); s. a. G. W. Anderson u. a., Am. Soc. 67, 2197 (1945), wo weitere 5 Methoden zur Darst. von β-Ketocarbonsäureestern angegeben sind, von denen diese Methode die beste ist, wenn nur kleine Mengen gebraucht werden.)

Chromsäure

CrO<sub>3</sub>**Ketone aus 2 Alkohol- oder Aldehydmolekülen oder aus Aldolen**

←

s. 1, 718; s. a. Am. Soc. 68, 716 (1946)

Ueber Zwischenprodukte

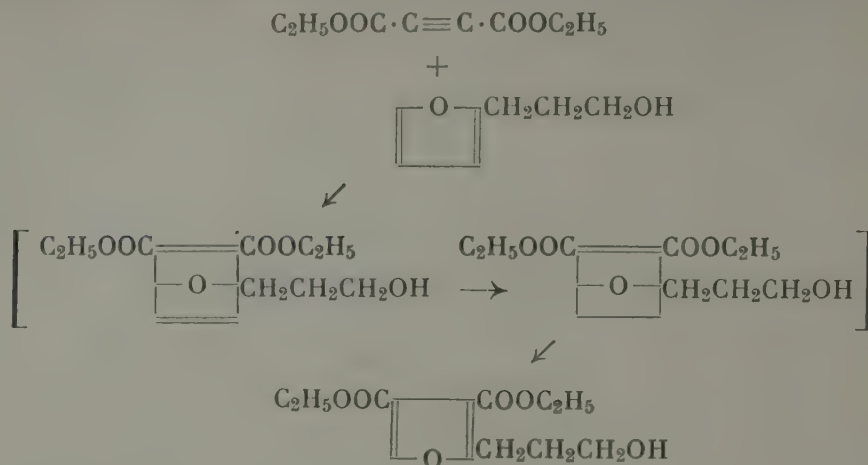
ü. Z.

**Acetylendicarbonsäureester-Synthesen**

←



704.



2-Furanpropanol u. Acetylendicarbonsäure-diäthylester 12 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, das entstandene Additionsprodukt in Aethylacetat mit Pd-BaSO<sub>4</sub>-Katalysator (s. Schmidt, B. 52, 409 (1919)) bis zur Aufnahme von 1 Mol H<sub>2</sub> hydriert, filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt u. den Rückstand bei 190—200°/12 mm Aethylen abgespalten → 3,4-Dicarbäthoxy-2-furanpropanol. A: 72%. (K. Hofmann u. a., Am. Soc. 69, 191 (1947). Methode s. K. Alder u. H. F. Rickert, B. 70, 1354 (1937).)

## Abgabe

**Wasserstoff**  $\uparrow$

**CC**  $\uparrow$  **H**

*Lithium*

*Li*

**Acetylenalkohole**

$\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})$

s. 1, 719

*Aluminiumchlorid*

$\text{AlCl}_3$

**Chrysene**

○

s. 1, 720

*Aluminiumchlorid/Natriumchlorid*

$\text{AlCl}_3/\text{NaCl}$

**Fluorenon-Ringschluß nach Scholl**

s. 2, 754

*Chloranil*

←

**Dehydrierung**

CHCH → C:C

s. 1, 724/5; 2, 755/6

*N-Bromsuccinimid*

←

s. 1, 726; 2, 757/8

**Abbau von Gallensäuren-Seitenketten  
zu Methylketonen**

s. 2, 759

**Dehydrierung in der Seitenkette unter  
Schutz der Kerndoppelbindung**

s. 2, 760

*Bleioxyd*

PbO

**Chinolinring-Synthese**

○

s. 2, 761

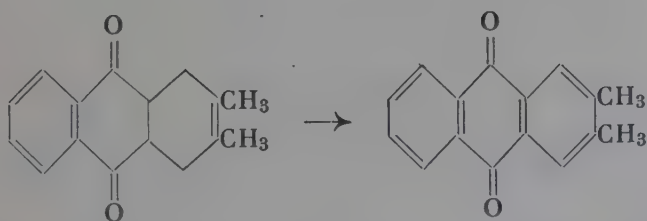
*Bleitetraacetat*Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>

s. 1, 534

CHCH → C:C

*Sauerstoff*O<sub>2</sub>

705.

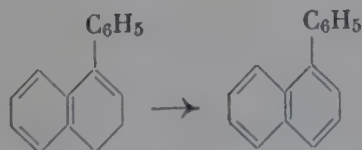


2,3-Dimethyl-tetrahydroanthrachinon (Darst. s. 576) in 5%ig. alkoh. KOH gelöst und 24 Stdn. Luft durchgeleitet → 2,3-Dimethylanthrachinon. A: 94—96%. C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 22, 37 (1942).)

*Schwefel*

S

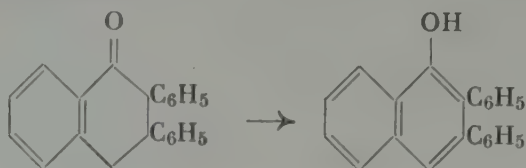
706.



1-Phenyldialin (Darst. s. 637) u. pulverisierten Schwefel im Metallbad 30 Min. auf 250—270° Badtemp. erhitzt → 1-Phenylnaphthalin. A: 91—94%. (R. Weiß, Org. Synth. 24, 84 (1944).)

**Phenole aus Ringketonen**

707.



2,3-Diphenyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphtalin u. Schwefel 10 Min. auf 250° erhitzt u. hierauf die Temp. innerhalb 30 Min. auf 300° erhöht → 2,3-Diphenyl-1-naphtol. A: 95%. (F. Bergmann u. J. Szmuszkovic, Am. Soc. 68, 1662 (1946).)

s. a. 1, 668, 721

**Ersatz von Selen durch Schwefel  
als Dehydrierungsmittel**

s. 1, 721

*Selen*

*Se*

s. 1, 397, 723; 2, 762

*Chromoxyd-Aluminiumoxyd*

$Cr_2O_3-Al_2O_3$

**Aethylenderivate**

708.

Aethylbenzol in Bzl. bei Atmosphärendruck u. 581° über einen Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Katalysator geleitet → Styrol. A: pro Passage 34,8%. Gesamtausbeute: 89,7%. (W. Einzelheiten des Verfahrens s. J. M. Mavity, E. E. Zetterholm u. G. L. Hervert, Ind. Eng. Chem. 38, 829 (1946).)

*Mangandioxyd*

$MnO_2$

**Polyarylkondensation**

s. 1, 727

○

*Brom*

$Br_2$

**Dehydrierung**

s. 5442 a

$CHCH \rightarrow C:C$

*Nickel*

*Ni*

**Pyrrole aus Pyrrolinen**

s. 1, 397

*Palladium*

*Pd*

s. 1, 728; s. a. V. Harlay, C. r. 224, 568 (1947)

**Phenole aus Ringketonen**

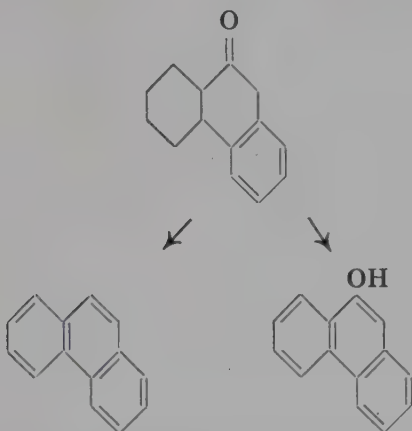
s. 2, 766

Palladium-Kohle

Pd-C

**Phenole u. ar. Kohlenwasserstoffe aus Ringketonen**

709.



$\alpha$ -9-Keto-4b,5,6,7,8,8a,9,10-octahydrophenanthren mit 30% ig. Pd-Kohle, nach Linstead u. Thomas, Soc. 1940, 1127, unter  $N_2$

40 Min. auf 280–300° erhitzt → Phenanthren. Roh-A: 73%.  
 in p-Cymol 26 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 9-Phenanthrol. Roh-A: 57%.

(C. D. Gutsche u. W. S. Johnson, Am. Soc. 68, 2239 (1946). Phenole in A. von über 80% s. E. C. u. M. G. Horning, Am. Soc. 69, 1359 (1947).) s. a. 1, 729–31, 761; 2, 765

**Schwerdehydrierbare Verbindungen**

s. 2, 763

**Azulene**

s. 2, 764

Platin-Kohle

Pt-C

s. 2, 767

**gleichzeitig Ringerweiterung**

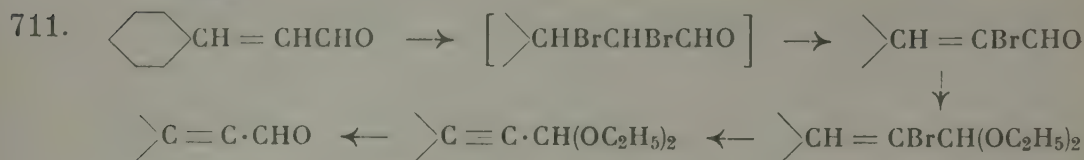
s. 1, 732

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

**Acetylen- aus Aethylenderivaten über Dibromide** $CH : CH \rightarrow C \equiv C$ 710.  $C_6H_5CH = CHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5CHBrCHBrC_6H_5 \rightarrow C_6H_5C \equiv CC_6H_5$ 

Trans-Stilben mit  $Br_2$  in Ae. unter gutem Rühren innerhalb ca. 1 Stde. umgesetzt → Stilben-dibromid (A: 77–81%) allmählich zu einer Lsg. von KOH in abs. Alk. gegeben u. 24 Stdn. bei 130–140° Oelbadtemp. unter Rückfluß gekocht → Diphenylacetylen. A: 66 bis 69%. (L. I. Smith u. M. M. Falkof, Org. Synth. 22, 50 (1942).)

**Acetale**

Zimtaldehyd u. Essigsäure unter kräftigem Rühren u. Kühlen mit kaltem W. mit Br<sub>2</sub>, anschließend mit wasserfreiem Na-Carbonat versetzt u. nach Aufhören der Gasentwicklung ½ Stde. unter Rückfluß gekocht → α-Bromzimtaldehyd (A: 75—85%) mit Orthoameisensäureäthylester u. etwas NH<sub>4</sub>-Chlorid in abs. Alk. 30 Min. unter Rückfluß gekocht → α-Bromzimtaldehyd-acetal (A: 82—86%) mit einer Lsg. von KOH in abs. Alk. 1½ Stdn. unter Rückfluß gekocht → Phenylpropargylaldehyd-acetal (A: 80—86%) in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter gelegentlichem Schütteln ½ Stde. auf dem Dampfbad erhitzt → Phenylpropargylaldehyd (A: 70—81%). (C. F. H. Allen u. C. O. Edens, jr., Org. Synth. 25, 92 (1945).)

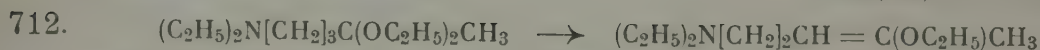
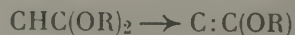
**Acetylen-carbonsäuren**

S. H. Adkins u. R. F. Burks, jr., Org. Synth. 27, 76 (1947)

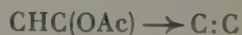
**Sauerstoff ↓****CC ↑ O**

*Ohne Hilfsstoffe*

*o. H.*

**Enoläther aus Acetalen**

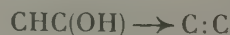
23 g 5-Diäthylaminopentanon-2-diäthylacetal auf 170—190° erhitzt → 18 g 5-Diäthylamino-2-äthoxypenten-2 (Ausg. f. 300). (Den-itsu Shiho, J. Chem. Soc. Japan 65, 135 (1944); C. A. 41, 3799 i.)

**Thermische Spaltung****Aethylenderivate aus Acetaten**

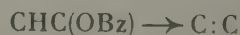
s. 2, 768. S. a. J. P. W. Houtman, J. van Steens u. P. M. Heertjes, R. 65, 781 (1946); E. M. Filachinone u. a., Am. Soc. 70, 526 (1948)

**Aethylenderivate aus Fettsäureestern**

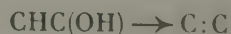
s. 1, 733, 781

**Dehydratisierung über Fettsäureester**

s. 1, 734/5

**Aethylenderivate aus Benzoaten**

s. 1, 736

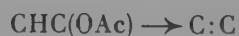
**Dehydratisierung über Benzoate**

s. 2, 804



**Dehydratisierung über Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester**

s. 1, 738

**Aethylenderivate aus Acetoxyderivaten über Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester**

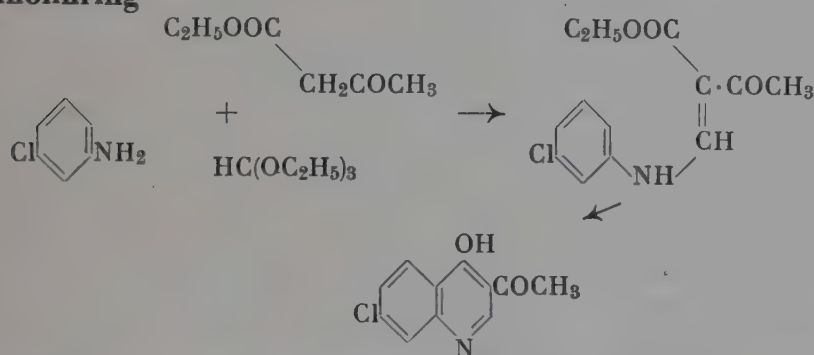
s. 2, 806

**Dehydratisierung über Xanthate nach Tschugaeff**

s. 1, 737; s. a. R. Adams u. a., Am. Soc. 70, 664 (1948)

**Chinolinring**

713.

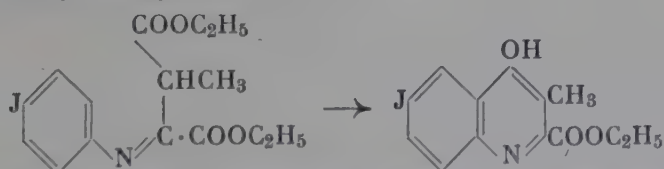


Orthoameisensäureäthylester reagiert mit ar. Aminen u. Verbindungen mit einer aktiven Methylengruppe in der Hitze zu  $\alpha$ -subst.  $\beta$ -Anilinoacrylsäureestern. Die Ausbeuten richten sich nach der Aktivität der Methylengruppe. Die Reaktionsprodukte dienen zur Synthese von 4-Oxychinolinen, die, je nach dem Acrylsäureester, mit sehr verschiedenen Ausbeuten erhalten werden.

B: Aequimolare Mengen Orthoameisensäureäthylester, m-Chloranilin u. Acetessigsäure-äthylester auf 160–165° erhitzt, bis die berechnete Menge Alkohol überdestilliert war  $\rightarrow$   $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -(m-chloranilino)-acrylsäure-äthylester (A: 79%) zu heißem Diphenyläther gegeben u. einige Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  3-Acetyl-4-oxy-7-chlorchinolin (A: 90,5%). (W. B. s. R. Snyder u. R. E Jones, Am. Soc. 68, 1253 (1946).)

**Conrad-Limpach-Synthese**

714.

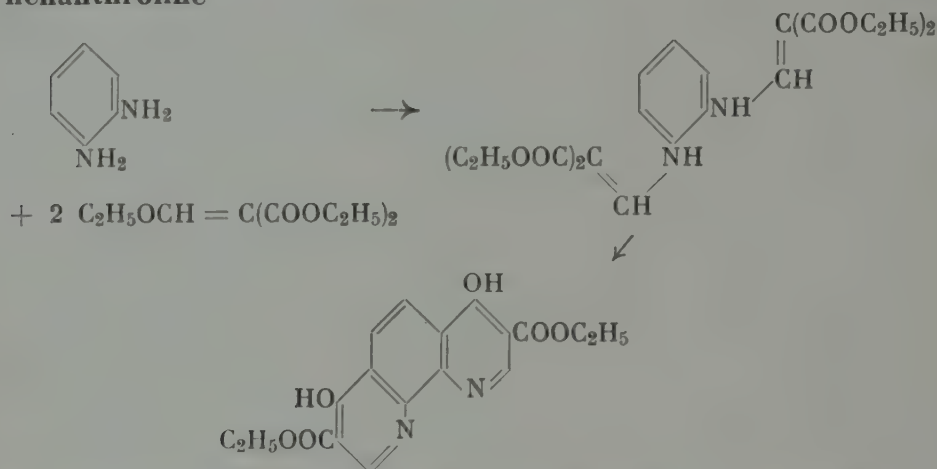


Jodaniline u. Aethoxalylpropionat geben mit 76–90% Ausbeute Azomethine, wobei es für die Ausbeute kaum eine Rolle spielt, ob die Reaktion ohne Lösungsmittel oder in Methylenchlorid oder Eisessig ausgeführt wird. Der Ringschluß der Azomethine zu Chinolinen wird in Diphenyläther oder Dowtherm-A bei 240–250° ausgeführt. — B: 6-Jod-3-methyl-4-oxy-chinolin-2-carbonsäure-äthylester. A: 82%. (W. B. s. E. A. Steck, L. L. Hallock u. A. J.

Holland, Am. Soc. 68, 1241 (1946) u. w. Contractarbeiten des OSRD. S. a. G. B. Bachmann u. J. W. Wetzell, J. org. Chem. 11, 454 (1946).)

### Phenanthroline

715.



o-Phenylendiamin u. Aethoxymethylen-malonsäure-diäthylester 4 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  o-Bis-( $\beta$ -dicarbäthoxyvinyl-amino)-benzol (A: 79%) innerhalb 5 Min. zu kochendem Diphenyläther gegeben u. weitere 25 Min. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  3,8-Dicarboethoxy-4,7-dioxy-1,10-phenanthrolin (A: 93%). (W. B. s. H. R. Snyder u. G. E. Freier, Am. Soc. 68, 1320 (1946). Chinoliringsynthese s. a. B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1264 (1946) u. w. Contractarbeiten des OSRD., G. F. Duffin, J. D. Kendall, Soc. 1948, 893.)

Natrium

Na

### Abspaltung von Methoxyl Anthracene

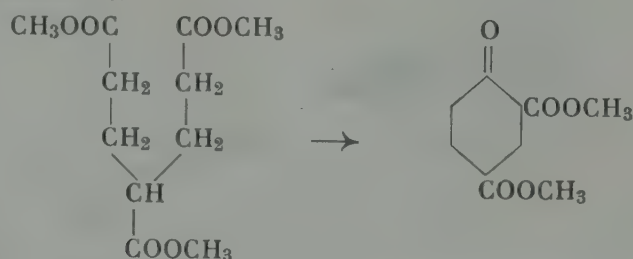
←

s. 1, 739

### Dieckmann-Kondensation

○

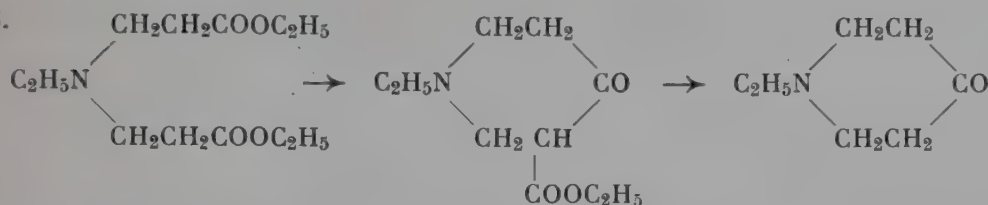
716.



Eine Mischung von Pentan-1,3,5-tricarbonsäuretrimethylester, Na-Pulver, wasserfreiem Bzl. u. einer Spur Methanol auf dem Dampfbad 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  Cyclohexanon-2,4-dicarbonsäuredimethylester. A: 88%. (H. T. Openshaw u. R. Robinson, Soc. 1946, 912.)

**Piperidinring**

717./8.



Bis-(2-carbäthoxyäthyl)-äthylamin unter kräftigem Rühren zu Na in kochendem Xylol in Ggw. von etwas Alk. so zugegeben, daß gelindes Sieden aufrechterhalten wurde, hierauf eine weitere Stde. unter Rückfluß gekocht, aufgearbeitet u. das resultierende 1-Aethyl-3-carbäthoxy-4-piperidon in HCl ca. 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  1-Aethyl-4-piperidon-hydrochlorid. A: 82—87%. (R. C. Fuson, W. E. Parham u. L. J. Reed, Am. Soc. 68, 1239 (1946).)

**Chromane**

s. 2, 769

**Kalilauge**

KOH

**Dehydratisierung**CHC(OH)  $\rightarrow$  C:C

719.



2-(4-Phenoxyphenyl)-äthanol mit Kaliumhydroxyd-Plätzchen bei ca. 225° u. 3—4 mm Druck umgesetzt  $\rightarrow$  4-Phenoxystyrol. A: 77%. (Beschreibung der Apparatur u. w. B. s. R. L. Frank u. a., Am. Soc. 68, 1365 (1946).) Vinylthiophene s. J. W. Schick u. H. D. Hartough, Am. Soc. 70, 1646 (1948).

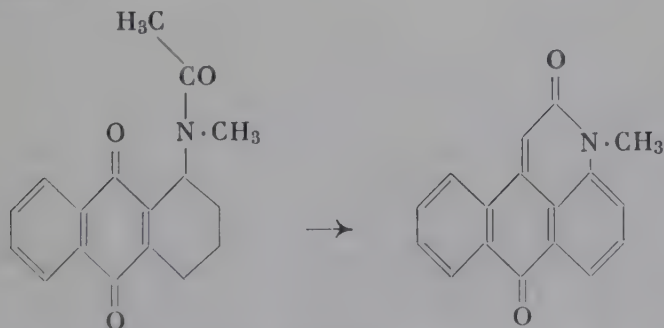
**Aethylenderivate aus Acetaten**CHC(OAc)  $\rightarrow$  C:C

s. 1, 741

**Anthrapyridone**

○

720.



N-Acetyl-1-methylaminoanthrachinon bei 110—120° in Aethylenglykolmonäthyläther gelöst u. mit KOH in etwas W. versetzt  $\rightarrow$  3-Methylanthyropyridon. A: 93%. — 1-Nitro-3-methylanthyropyridone kön-

nen aus N-Haloacetyl-1-methylaminoanthrachinon mit  $\text{NaNO}_2$  in warmem Äthylenglykolmonoäthylester-W. erhalten werden. (W. B. s. C. F. H. Allen u. C. V. Wilson, J. org. Chem. 10, 594 (1945).)

Natrium/Alkohol

NaOR

**Äthylenderivate aus Schwefelsäureestern bei Steroiden**

$\text{CHC}(\text{OSO}_3\text{H}) \rightarrow \text{C}:\text{C}$

s. 1, 740

**Dieckmann-Kondensation**

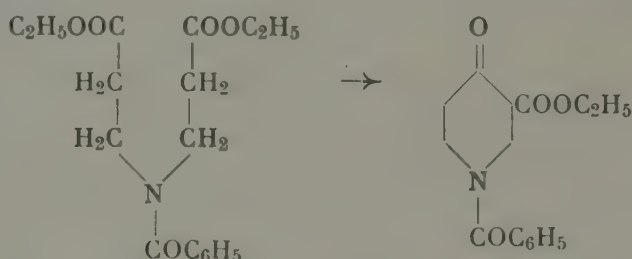
○

**Isocyclen**

s. 1, 560; 2, 771

**Piperidinring**

721.



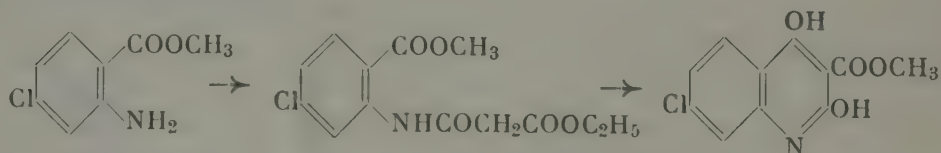
N-Benzoyl-di-(β-carbäthoxyäthyl)-amin u. Na-Sand in Bzl. in Ggw. von wenig Alk. unter Rückfluß kurze Zeit gerührt u. dann ohne Rühren 4 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt  $\rightarrow$  1-Benzoyl-3-carbäthoxy-4-piperidon. A: 66%. (S. M. McElvain u. G. Stork, Am. Soc. 68, 1049 (1946).)

**Thiophane**

s. 1, 558/9; 3, 499

**Chinolinring-Synthese**

722.



1 Mol 4-Chloranthranilsäure-methylester u. 5,6 Mol Malonsäure-diäthylester schnell auf  $165^\circ$ , hierauf innerhalb 90 Min. weiter auf  $195^\circ$  erhitzt, 1 Stde. bei  $195\text{--}198^\circ$  unter teilweiser Destillation des entstandenen Alkohols gekocht, den größten Teil des überschüssigen Malonesters unter Rühren bei Unterdruck abdestilliert, nach Abkühlen den entstandenen Äthylmalono-4-chloranthranilid-methylester in Ae. gelöst, eine Lsg. von Na in abs. Alk. tropfenweise unter Rühren u. Sieden innerhalb  $2\frac{1}{2}$  Stdn. zugegeben u. über Nacht stengelassen  $\rightarrow$  3-Carbomethoxy-7-chlor-4-oxycarbostyryl. A: ca. 70%. (R. E. Lutz u. a., Am. Soc. 68, 1285 (1946).)



**Azaindole**

s. 2, 772

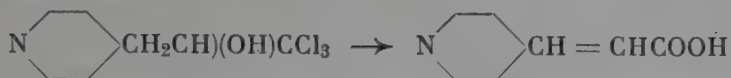
*Kalium/Alkohol*

KOR

**Dehydratisierung, gleichzeitig  
Carbonsäuren aus Halogeniden  
Wasserfreier Alkohol**

←

723.



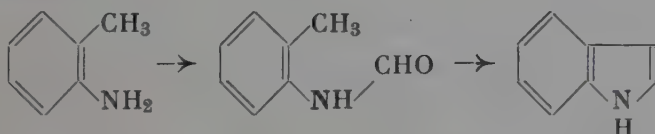
1-(4-Pyridyl)-2-oxy-3,3,3-trichloropropan (Darst. s. 604) mit einer Lsg. von KOH in Alk., nach J. Smith, Soc. 1927, 1288 u. J. Manske, Am. Soc. 53, 1106 (1931) entwässert, auf 40—50° u. nach Abklingen der heftigen Reaktion 2 Stdn. auf 60° erwärmt →  $\beta$ -(4-Pyridyl)-acrylsäure. A: 74%. (M. Kleimann u. S. Weinhouse, J. org. Chem. 10, 562 (1945).)

**Indolring**

○

**Formylierung**

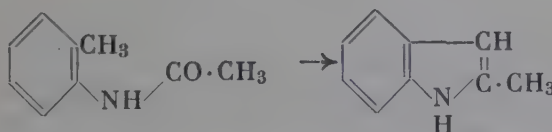
724.



o-Toluidin u. 90%ig. Ameisensäure 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt u. über Nacht stehengelassen → rohes o-Formotoluid (A: 85—89%), davon 68 g zu einer Lsg. von K in tert.-Butylalkohol unter N<sub>2</sub> gegeben, den überschüssigen Alkohol abdestilliert u. den Rückstand 20 Min. auf 350—360° erhitzt → 23 g Indol (A: 79%). (F. T. Tyson, Org. Synth. 23, 42 (1943).)

*Natriumamid*NaNH<sub>2</sub>

725.

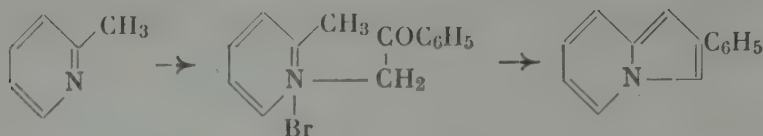


Eine Mischung von feinpulverisiertem NaNH<sub>2</sub>, Acetyl-o-toluidin u. etwas Ae. unter N<sub>2</sub> in einem Metallbad innerhalb 30 Min. auf 240 bis 260° erhitzt u. ca. 10 Min. bei dieser Temp. belassen, bis die Gasentwicklung aufgehört hat → 2-Methylindol. A: 80—83%. — Die Methode ist allgemein anwendbar auf subst. Acetyl- u. Benzoyl-o-toluidine. (C. F. H. Allen u. J. Van Allan, Org. Synth. 22, 94 (1942).)

*Natriumhydrogencarbonat*NaHCO<sub>3</sub>**Pyrrocoline (Pyrindole, Indolizine)  
über quartäre Stickstoffverbindungen**



726.



Phenacylbromid zu einer Lsg. von  $\alpha$ -Picolin in trockenem Alk. gegeben, wobei die spontane Reaktion durch äußeres Kühlen unter Kontrolle gehalten wurde, u. am nächsten Tag aufgearbeitet  $\rightarrow$  Phenacyl- $\alpha$ -picoliniumbromid (A: 73%) in W. gelöst, mit  $\text{NaHCO}_3$  versetzt, zum Sieden erhitzt, nach  $\frac{1}{2}$  Stde. abgekühlt, filtriert u. das Filtrat nochmals gekocht, wobei eine zweite Portion erhalten wird  $\rightarrow$  2-Phenylpyrrocolin (Ausg. f. 626) (A: 96%). (W. B. s. E. T. Borrow. D. O. Holland u. J. Kenyon. Soc. 1946, 1069—1083.)

*Natriumacetat* $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ **Polycyclische Thiazole und Selenazole**

s. 2, 773

*Organische Basen***Dehydratisierung über Tosylate  
Einführung der  $\Delta^{11}$ -Doppelbindung  
bei Steroiden**

s. 2, 805

 $\text{CHC}(\text{OH}) \rightarrow \text{C}:\text{C}$ *Berylliumsulfat* $\text{BeSO}_4$ **Dehydratisierung**

s. 1, 742

 $\text{CHC}(\text{OH}) \rightarrow \text{C}:\text{C}$ *Bariumoxyd-Siliciumdioxid* $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ **Aethylenderivate aus Aethern** $\text{CHC}(\text{OR}) \rightarrow \text{C}:\text{C}$ 

727.



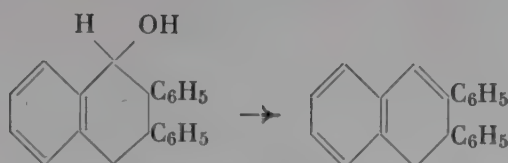
1,1,3-Trimethoxybutan bei  $340^\circ$  mit  $\text{N}_2$  durch einen  $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Katalysator (Darst. s. Original) geleitet  $\rightarrow$  1-Methoxy-1,3-butadien. A: 40 bis 60%. (L. Marion u. C. G. Farmilo, Can. J. Research 25 B, 118 (1947). Methode s. G. Meier, B. 77, 108 (1944).)

*Zink* $\text{Zn}$ **Aethylenderivate aus  $\alpha$ -Alkoxyhalogenverbindungen**

s. 2, 731, 821

 $\text{CHAlC}(\text{OR}) \rightarrow \text{C}:\text{C}$ *Zinkchlorid* $\text{ZnCl}_2$ **Dehydratisierung** $\text{CHC}(\text{OH}) \rightarrow \text{C}:\text{C}$

728.



1-Oxy-2,3-diphenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin mit  $\text{ZnCl}_2$  Lucas-Reagens, aus  $\text{ZnCl}_2$  u. konz.  $\text{HCl}$  u. Bzl. 2 Stdn. auf dem Dampfbad unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  2,3-Diphenyl-3,4-dihydronaphthalin. A: 96%. (H. M. Crawford u. H. B. Nelson, Am. Soc. 68, 134 (1946).)

### Ringketone aus Carbonsäuren

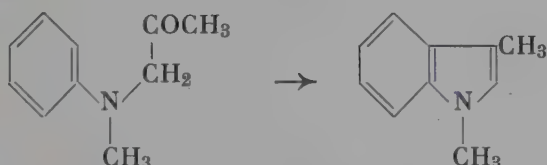
s. 2, 774; s. a. W. E. Bachmann u. a., J. org. Chem. 13, 317 (1948)

#### Anthrone

s. 1, 743

### Indolringschluß

729.



Während die Bildung von Indolderivaten aus Phenylalkylaminopropanonen in Ggw. von  $\text{ZnCl}_2$  ein einfacher Ringschluß ist, verläuft sie in Ggw. von  $\text{HCl}$  mehr oder weniger unter Umlagerung (R. 65, 897). — B: Eine Mischung von Phenylmethylaminopropanon u. 1,5% seines Gewichts an wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  unter Durchleiten von  $\text{N}_2$  ca. 4 Stdn. auf rund  $180^\circ$  erhitzt  $\rightarrow$  1,3-Dimethylindol. A: 82% (R. 65, 193). (W. B. s. P. E. Verkade u. a., R. 65, 193, 897 (1946) u. w. Arbeiten dieser Reihe.)

#### Borsäureanhydrid

$\text{B}_2\text{O}_3$

### Dehydratisierung

$\text{CHC(OH)} \rightarrow \text{C:C}$

s. 2, 775

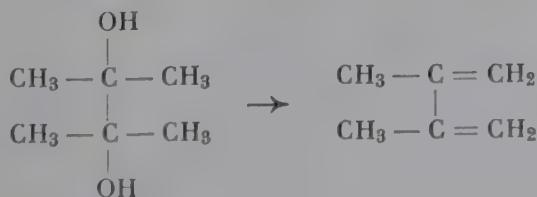
#### Aluminiumoxyd

$\text{Al}_2\text{O}_3$

730.

Verfahren: Carbinole werden ohne Lösungsmittel oder in Bzl. durch ein Rohr mit aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $290\text{--}310^\circ$  u. 30—100 mm Druck geleitet. — B: m-(Aethylphenyl)-methylcarbinol  $\rightarrow$  m-Aethylstyrol. A: 93%. (Apparatur u. w. B. s. D. T. Mowry, W. F. Huber u. a., Am. Soc. 68, 1105, 1109 (1946).)

731.

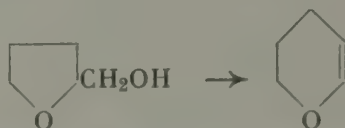


Pinacol bei 420—470° über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geleitet  $\rightarrow$  2,3-Dimethylbutadien-1,3. A: 79—86%. (L. W. Newton u. E. R. Coburn, Org. Synth. 22, 40 (1942).) Dehydratisierung mit HBr gibt eine Ausbeute von 55—60%. (C. F. H. Allen u. A. Bell, Org. Synth. 22, 39 (1942).)

s. a. 1, 744

### Pyran- aus Furan-Ring Ringerweiterung

732.



Tetrahydrofurfurylalkohol bei 350—375° mit einer Geschwindigkeit von 2—2,5 g/min. über aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alorco grade F-1, 8—14 mesh) geleitet  $\rightarrow$  Dihydropyran. A: 88—90%. (Näheres s. L. E. Schniepp u. H. H. Geller, Am. Soc. 68, 1646 (1946).)

Aluminiumalkoholat

$\text{Al(OR)}_3$

### Dehydratisierung

$\text{CHC(OH)} \rightarrow \text{C:C}$

s. 1, 44

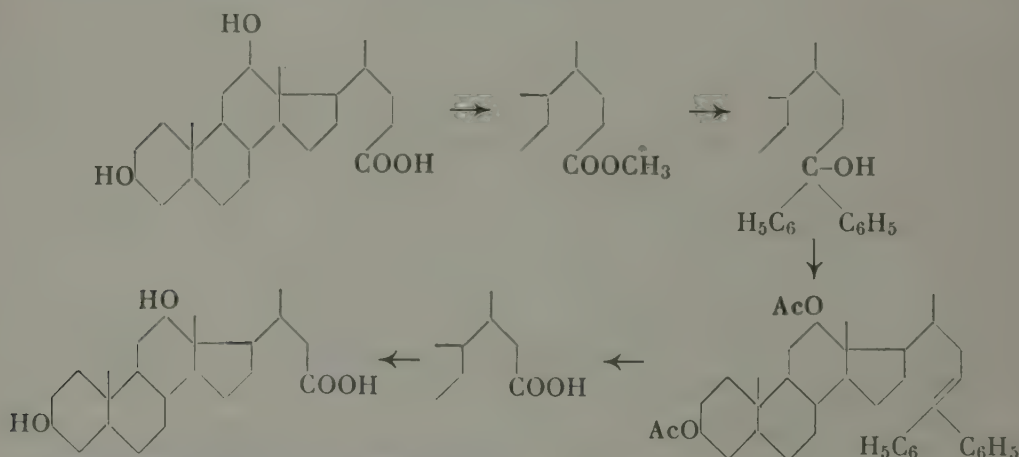
Acetanhydrid

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

s. 1, 694

### Barbier-Wielandscher Abbau von Carbonsäuren der Steroidreihe Aethylenderivate aus Carbonsäuren

733.



Desoxycholsäure in Methanol in Ggw. von Acetylchlorid über Nacht bei Zimmertemp. stehengelassen  $\rightarrow$  Desoxycholsäuremethylester (A: 97—100%) in trockenem Bzl. gelöst, zu Phenyl-Mg-bromid aus Brombenzol u. Mg in trockenem Ae. gegeben, 3 Stdn. unter Rühren u. Rückfluß gekocht, das entstandene rohe 3,12-

Dioxy-nor-cholanyldiphenylcarbinol durch 1-stdg. Kochen unter Rückfluß mit Eisessig-Acetanhydrid dehydratisiert u. acetyliert → 3,12-Diacetoxy-bisnor-cholanyldiphenyläthylen (A: 63,5 bis 70%) in Chlf. gelöst zu Eisessig gegeben, unter Rühren bei 50° — zuerst unter Kühlung u. dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad — mit  $\text{CrO}_3$  in Essigsäure-W. innerhalb 30 Min. oxydiert, überschüssiges  $\text{CrO}_3$  mit Methanol entfernt u. die rohe aufgearbeitete 3,12-Diacetoxy-nor-cholansäure durch 2-stdg. Kochen unter Rückfluß in 10%ig wss. KOH verseift → 3,12-Dioxy-nor-cholansäure (A: 57—68%). (B. Riegel, R. B. Moffett u. A. V. McIntosh, Org. Synth. 24, 41, 38 (1944).)

### Ar. Amine aus hydroaromatischen Oximen

s. 2, 778

### Fluorenon-Ringschluß

s. 2, 776

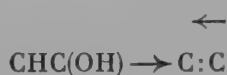
### Cyclopenteno-naphtalinring-Synthese

s. 2, 777

*Phtalsäureanhydrid*

### Dehydratisierung

s. 1, 744



*Ameisensäure*

$\text{HCOOH}$

s. 1, 751; 2, 780

*Essigsäure*

$\text{CH}_3\text{COOH}$

s. 2, 779

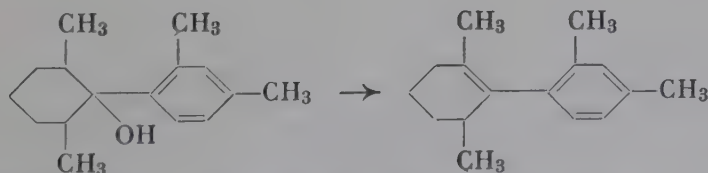
### Barbier-Wielandscher Abbau von Gallensäuren

s. 1, 752/3

*Oxalsäure*

$(\text{COOH})_2$

734.



Eine Mischung von 1-(2,4-Dimethylphenyl)-2,6-dimethyl-1-cyclohexanol u. wasserfreier Oxalsäure 1 Stde. auf 200—220° erhitzt → 1-(2,4-Dimethylphenyl)-2,6-dimethyl-1-cyclohexen. A: 81%. — Bei 130°, mit  $\text{KHSO}_4$  bei 190—200°, oder mit kochendem Acetanhydrid konnte kein Wasser abgespalten werden. (R. B. Carlin u. D. A. Constantine, Am. Soc. 69, 50 (1947).)

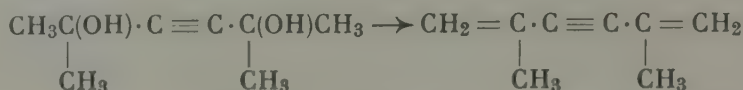
*Phenylisocyanat* $C_6H_5NCO$ 

s. 2, 781

*p-Toluolsulfonsäure*

←

735.



2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol in Ggw. von p-Toluol-sulfonsäure langsam destilliert → Bis-(1-methylvinyl)-acetylen. A: 80%. (W. B. s. A. Babayan, Bull. Armenian Branch Acad. Sci. U.S.S.R. 1941, Nr. 5/6, 121; C. A. 40, 3394, 8.)

*Acetylchlorid* $CH_3COCl$ **Dialkyldiaryläthylene**

s. 2, 782

*Phosphorpentoxyd* $P_2O_5$ 

s. 2, 783

**Ringketone aus Carbonsäuren**

s. 2, 784

○

**Pyridinringschluß**

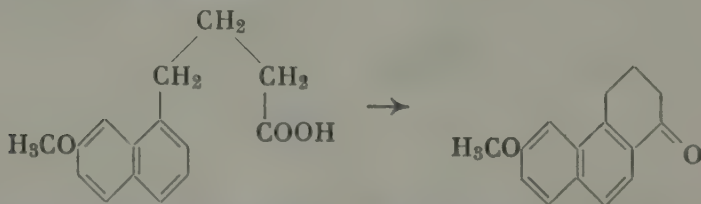
s. 2, 785

**Naphtyridine**

s. 2, 786

*Phosphorsäure* $H_3PO_4$ **Ringketone aus Carbonsäuren**

736.



$P_2O_5$  bei 80° in 85% ig. Phosphorsäure gelöst, zur warmen Lsg.  $\gamma$ -7-Methoxy-1-naphtylbuttersäure gegeben u. bis zur Lsg. der Säure nach 1½-2 Stdn. auf 80—85° erwärmt → 6-Methoxy-1-keto-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren. A: 86%. (W. E. Bachmann u. W. J. Horton, Am. Soc. 69, 58 (1947).)

**Hydrophenanthrene**

s. 1, 745



*Phosphoroxchlorid* $\text{POCl}_3$ **Dehydratisierung** $\text{CH(OH)} \rightarrow \text{C:C}$ 

s. 2, 787

**Partielle Dehydratisierung**

s. 2, 292

**Ringketone aus Carbonsäuren**

○

s. 1, 748

**Isochinoline**

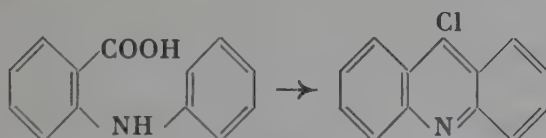
s. 1, 746/7; 2, 788

**Phenanthridine**

s. 2, 789; s. a. V. Petrow, W. R. Wragg, Soc. 1947, 1410

**9-Chloracridine**

737.



N-Phenylanthranilsäure mit  $\text{POCl}_3$  vermischt, allmählich auf  $85-90^\circ$  erwärmt, nach Abklingen der Reaktion 2 Stdn. auf  $135-140^\circ$  Oelbad-temp. erhitzt, überschüssiges  $\text{POCl}_3$  im Vakuum bei  $140-150^\circ$  u. 50 mm abdestilliert u. den Rückstand unter gutem Rühren in eine Mischung von wss.  $\text{NH}_3$ , Eis u. Chlf. gegossen  $\rightarrow$  9-Chloracridin (Ausg. f. 384). A: fast 100%. (A. Albert u. B. Ritchie, Org. Synth. 22, 5 (1942). S. a. G. B. Bachmann u. G. M. Picha, Am. Soc. 68, 1599 (1946); J. H. Wilkinson, I. L. Finar, Soc. 1948, 288.)

s. a. 2, 790—2

**Acridone**

s. 1, 749; G. B. Bachmann u. a., J. org. Chem. 13, 89 (1948).

**über 5-Chloracridine**

s. 2, 792

*Phosphorpentachlorid* $\text{PCl}_5$ **Isochinolin-Ringschluß**

s. 2, 793

**Acridone**

s. 1, 749

*Thionylchlorid* $\text{SOCl}_2$ **Dehydratisierung** $\text{CHC(OH)} \rightarrow \text{C:C}$ 

s. 1, 750

*Kaliumhydrogensulfat* $\text{KHSO}_4$ 

s. 1, 754

Schwefelsäure

 $H_2SO_4$ **Isocyclen**

aus Alkoholen

s. 2, 794

aus Ketonen

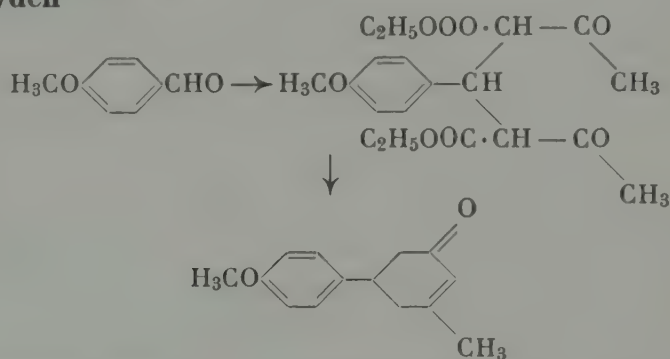
s. 2, 795; s. a. L. Ehmann u. K. Miescher, *Helv.* 30, 413 (1947)

Ringketone aus Carbonsäuren

s. 2, 796/7

**Cyclohexanone****Diketo-dicarbonsäureester  
aus Aldehyden**

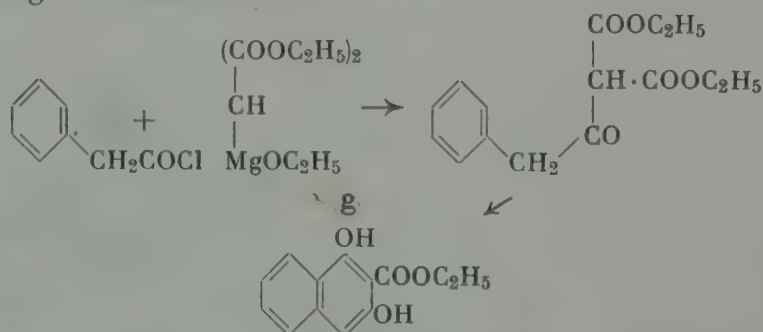
738.



Acetessigsäureäthylester u. Anisaldehyd in Alk. in Ggw. von etwas Piperidin längere Zeit bei 35–40° stehengelassen →  $\alpha, \alpha'$ -Diacetyl- $\beta$ -(p-methoxyphenyl)-glutarsäureäthylester (A: ca. 75%) in konz.  $H_2SO_4$ -Essigsäure 30 Min. unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen in W. gegossen, ausgeäthert, den Ae.-Rückstand mit NaOH in W.-Alk. unter Rückfluß gekocht, angesäuert u. nochmals 15 Minuten unter Rückfluß gekocht → 3-Methyl-5-(p-methoxyphenyl)-2-cyclohexen-1-on (A: 78%). (W. B. s. E. C. Horning u. R. E. Field, *Am. Soc.* 68, 384 (1946); s. a. *Org. Synth.* 27, 24 (1947).)

**Naphtalinring; Oxynaphtaline****Acylierung von Malonestern**

739.



Zu Mg-Schnitzeln in  $\text{CCl}_4$  u. Malonsäurediäthylester abs. Alk. gegeben, der in den Tropftrichter destilliert worden war, die Reaktion durch

Erwärmen in Gang gesetzt u. gekühlt, wenn zu starkes Sieden eintritt, nach Abklingen der Reaktion nochmals Malonester auf einmal zugegeben, etwas abgekühlt, trockenen Ae. zugegeben, 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt, langsam innerhalb 30 Min. Phenylacetylchlorid in trockenem Ae. so zugegeben, daß die heftige Reaktion vor der weiteren Zugabe nachläßt, u. noch 10 Min. auf dem Dampfbad erwärmt → roher Phenylacetylmalonsäure-diäthylester auf einmal ohne Kühlen zu 3 Volumen konz.  $H_2SO_4$  gegeben u. 1 Woche stehengelassen → 1,3-Dioxy-2-naphtoesäureäthylester (Ausg. f. 81). A: 50—59% bezogen auf Malonsäureester. (K. Meyer u. H. S. Bloch, Org. Synth. 25, 73 (1945).)

s. a. 2, 796

### Cyclopentenonaphtalinring

s. 2, 795

### 2-Alkylanthrachinone

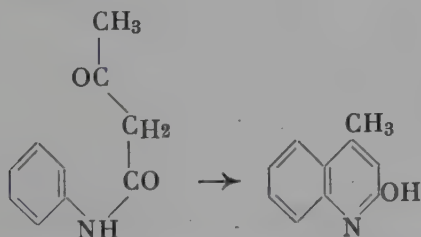
s. 2, 797

### Phenanthrenring

s. 2, 794

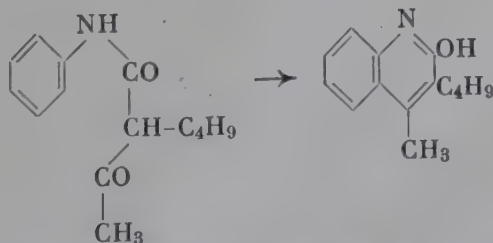
### Chinolinring über Anilide

740.



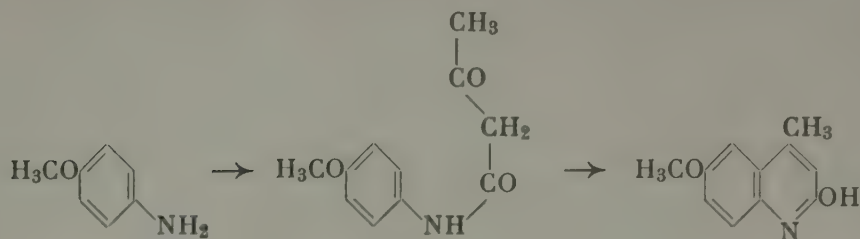
Acetoacetanilid (Darst. s. Org. Synth. 21, 4 (1941)) unter Rühren in kleinen Portionen innerhalb 20—30 Min. in konz.  $H_2SO_4$  eingetragen, wobei die Temp. durch zeitweises Kühlen bei 70—75° gehalten wird, u. hierauf ca. 30 Min. auf 95° erwärmt → 4-Methylcarbostryl (Ausg. f. 467). A: 86—91%. (W. M. Lauer u. C. E. Kaslow, Org. Synth. 24, 68 (1944).)

741.



$\alpha$ -n-Butylacetoacetanilid in vorgekühlte 98%ig.  $H_2SO_4$  eingetragen, bis zur Lsg. gerührt, 20 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen u. hierauf auf wenige Min. auf dem Dampfbad erwärmt → 2-Oxy-3-n-butyl-4-methylchinolin. A: 89,4%. (W. B. s. A. L. Searles u. H. G. Lindwall, Am. Soc. 68, 988 (1946).)

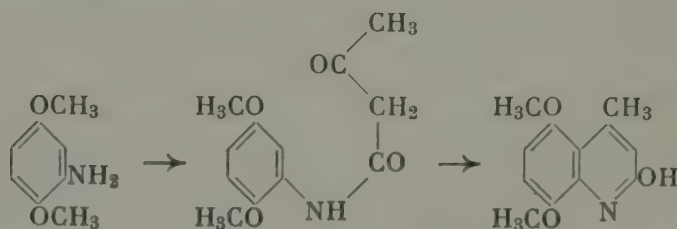
742.



Acetessigsäureäthylester bei 160—165° unter Rühren innerhalb 45 Min. mit p-Anisidin versetzt u. noch 30 Min. auf diese Temp. erhitzt → p-Acetoacetanisidid (A: 93%) ohne Kühlung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,84) versetzt, die Temp. innerhalb 1¾ Stdn. auf ca. 100° erhöht, 3½ Stdn. dabei belassen und hierauf unter W. über Nacht stehen gelassen → 2-Oxy-6-methoxy-lepidin (Ausg. f. 86) (A: 79—83%). (K. N. Campbell u. a., J. org. Chem. 11, 803 (1946).)

### mit dimerem Keten

743.



2,5-Dimethoxyanilin mit dimerem Keten in warmem Bzl. tropfenweise unter Rühren versetzt u. hierauf 30—40 Min. unter Rückfluß gekocht → 2,5-Dimethoxyacetoacetanilid (A: 94%) allmählich bei 85° zu warmer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben u. 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt → 5,8-Dimethoxy-4-methylcarbostyryl (A: 84%). — Nach diesem Verfahren können subst. Lepidine mit Ausbeuten von 64—80% synthetisiert werden. (W. B. s. C. E. Kaslow u. N. B. Sommer, Am. Soc. 68, 644 (1946).)

### Acridine

s. 1, 755/6

### Molybdänoxyd

 $\text{MoO}_x$ 

### Aethylenderivate aus Oxoverbindungen

 $\text{COCH}_2 \rightarrow \text{CH}:\text{CH}$ 

s. 2, 798

### Jod

J

### Dehydratisierung

 $\text{CHC}(\text{OH}) \rightarrow \text{C}:\text{C}$ 

s. 1, 757; 2, 799

### Aethylenderivate aus Carbonsäuren über Alkohole

s. 2, 800

*Basenhydrochloride*

←

**Indolring**

○

s. 1, 762

**Chinolinring**

s. 1, 763

*Fluorwasserstoff*

HF

**Ringketon-Synthese**

s. 1, 758—61; 2, 801; s. a. G. Stork, Am. Soc. 69, 2936 (1947)

*Salzsäure*

HCl

**Ringschluß zu Isocyclen**

s. 2, 697

**Indolringschluß**

s. 3, 729

**Acridine**

s. 2, 802

*Salzsäure/Eisessig*HCl/CH<sub>3</sub>COOH**Dehydratisierung**

CHC(OH) → C : C

s. 1, 534, 764

*Bromwasserstoffsäure/Eisessig*HBr/CH<sub>3</sub>COOH**Dehydratisierung**

CHC(OH) → C : C

s. 1, 529

*Bromwasserstoffsäure*

HBr

**Ar. Kohlenwasserstoffe aus Ringketonen**

←

s. 2, 803

*Palladium-Kohle*

Pd-C

s. 3, 709

**Stickstoff †**CC  $\uparrow$  N*Ohne Hilfsstoffe*

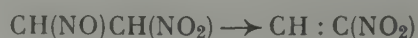
o. H.

**Pyrimidinring aus Dihydrotriazinring**

←

s. 1, 765



*Kaliumhydroxyd**KOH***Nitroäthylenverbindungen aus Pseudonitrositen**

s. 1, 766

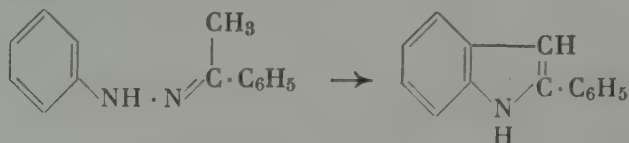
*Natriumnitrit**NaNO<sub>2</sub>***Fluorenon-Ringschluß**

○

s. 2, 810

*Zinkchlorid**ZnCl<sub>2</sub>***Indolring-Synthese**

744.



Acetophenon u. Phenylhydrazin 1 Stde. auf dem Dampfkonus erhitzt → Acetophenon-phenylhydrazon (A: 87—91%) mit pulverisiertem wasserfreiem  $\text{ZnCl}_2$  unter kräftigem Rühren mit der Hand im Oelbad einige Min. auf  $170^\circ$  erhitzt, aus dem Oelbad genommen, 5 Min. weitergerührt u. sauberen Sand eingerührt, um Erstarrung zu einer festen Masse zu vermeiden → 2-Phenylindol (A: 72—80%). (R. L. Shriner, W. C. Ashley u. E. Welch, Org. Synth. 22, 98 (1942).)

s. a. 2, 814

*Schwefelsäure**H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* **$\alpha$ -subst. Acrylsäuren aus subst. Malonsäuren**

←

s. 1, 767

**Phenanthren-Ringschluß**

○

s. 2, 811

**Fischersche Indolringsynthese**

s. 2, 814

**auch Indolring aus o-Nitrobrenztraubensäuren**

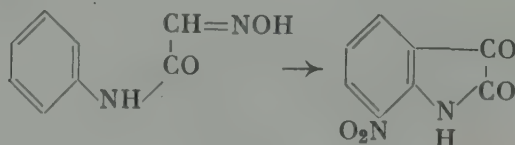
s. 2, 812

**Hydrazone aus Diazoniumsalzen**

s. 2, 813

**Isatine**

745.



Isonitrosoacet-o-nitroanilid unter Rühren zu 80° warmer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegeben u. die Temp. durch Erwärmen oder Kühlen 15 Min. bei 95 bis 100° gehalten → 7-Nitroisatin. A: 68%. (E. R. Buchman, C. M. McCloskey u. J. A. Seneker, Am. Soc. 69, 380 (1947). S. a. Marvel u. Hiers, Org. Synth., Coll. Vol. I., 2. Auflage, 1941, Seite 327.)

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

**Aethylenderivate aus Oximen über Amine**

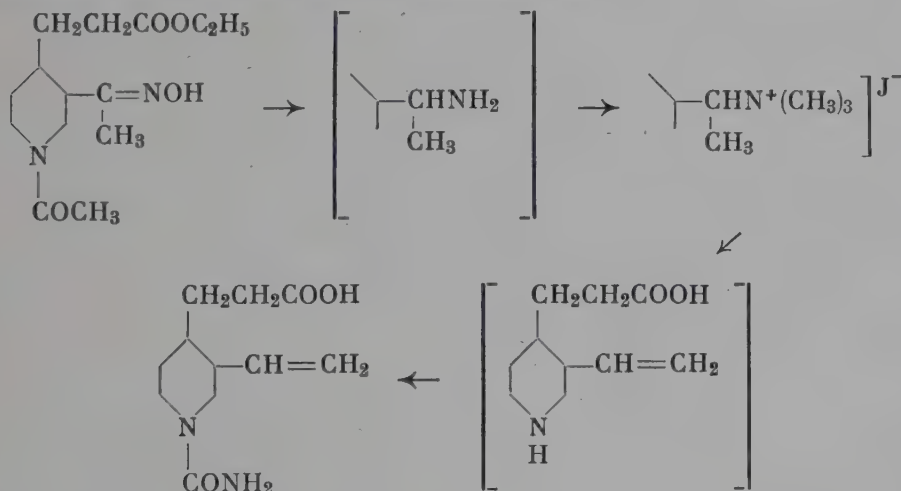
←

**Hofmannscher Abbau von quartären**

**Ammoniumsalzen**

**Isolierung von Aminen als Uramidoderivate**

746.



N-Acetyl-10-oximino-dihydro-homomerochinen-äthylester (Darst. s. 281) in Eisessig mit  $\text{PtO}_2$  (Adams-Katalysator) bei 1—3 at 20—40 Stdn. hydriert, das Lösungsmittel zum großen Teil im Vakuum bei Zimmertemp. entfernt, den Rückstand in abs. Alk. aufgenommen u. 48 Stdn. mit wasserfreiem K-Carbonat u. Methyljodid gekocht → N-Acetyl-10-trimethylammonium-dihydro-homomerochinen-äthylester-jodid (A: 90%) mit 60%ig. NaOH oder KOH  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. auf 140—180° erhitzt, bis die Entwicklung von Trimethylamin aufhört, die überschüssige Lauge abpipettiert, den Rückstand mit konz. HCl neutralisiert, mit Norit entfärbt, filtriert, mit KCNO in wenig W. behandelt u.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Dampfbad erhitzt → N-Uramidohomomerochinen (Ausg. f. 29) (A: ca. 45%). (R. B. Woodward u. W. E. Doering, Am. Soc. 67, 860 (1945); s.a. A. C. Cope, C. G. Overberger, Am. Soc. 70, 1433 (1948).)

**Halogen †**

CC ↑ Hal

Natrium

Na

**Ketenacetale**

$\text{CHC(OR)}_3 \rightarrow \text{C} : \text{C(OR)}_2$



Zu einer kräftig gerührten Suspension von feinem Na-Sand in gelinde sd. Bzl. innerhalb ca. 4 Stdn. tropfenweise  $\alpha$ -Bromvaleriansäure-orthomethylester gegeben u. weitere 6 Stdn. unter Rühren u. Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  n-Propylketen-dimethylacetal (Ausg. f. 575). A: 68%. (W. B., auch Pyrolyse von Orthoestern in Ggw. des entsprechenden Ketenacetals, s. S. M. McElvain, R. E. Kent u. C. L. Stevens, Am. Soc. 68, 1922, 1917 (1946).)

*Natrium/Kalium*

*Na/K*

**Furanring-Oeffnung**

C

s. 2, 770

*Natriumhydroxyd*

*NaOH*

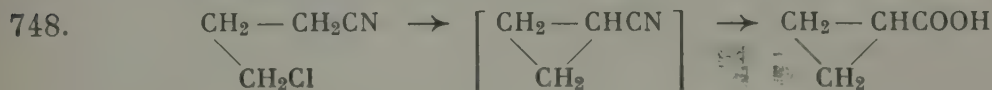
**Acetylderivate aus 1,2-Dihalogeniden**

$\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{C} : \text{C}$

s. 2, 815

**Cyclopropanringschluß,  
anschließend Verseifung von Nitrilen  
zu Carbonsäuren**

O



$\gamma$ -Chlorbutyronitril durch Schütteln gut mit pulverisiertem NaOH gemischt, 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, innerhalb 8 Stdn. allmählich W. zugegeben u. unter gelegentlichem Rühren nochmals 1½ Stdn. erhitzt  $\rightarrow$  Cyclopropancarbonsäure. A: 74—79%. (C. M. McCloskey u. G. H. Coleman, Org. Synth. 24, 36 (1944).)

*Kaliumhydroxyd/Alkohole*

*KOH*

**Acetylderivate aus  $\alpha,\beta$ -Aethylenhalogeniden**

$\text{CH} : \text{CBr} \rightarrow \text{C} : \text{C}$

s. 3, 711

**Acetylderivate aus 1,2-Dihalogeniden**

$\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{C} : \text{C}$

s. 2, 816

**Polyalkylcyclobutanone**

s. 1, 769

O

*Kaliumhydroxyd/Chinolin*

**Polyarylkondensation**

s. 1, 768

←

*Natrium/Alkohol**NaOR***Aethylenderivate aus Halogeniden**  
s. 2, 817 $\text{CHCBr} \rightarrow \text{C}:\text{C}$ **Ketone aus 1,2-Dihalogeniden über Acetylenderivate**  
s. 2, 818 $\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO}$ **Cyclohexadiene**  
s. 2, 819 $\text{CHCBr} \rightarrow \text{C}:\text{C}$ *Kaliumalkoholat**KOR***Ketenacetale aus  $\alpha$ -Bromacetalen**749.  $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 

K durch 8-stdg. Kochen unter Rückfluß in tert.-Butylalkohol gelöst, etwas abgekühlt, Bromacetal zugegeben, den tert.-Butylalkohol in 16—18 Stdn. bei 120—160° abdestilliert, die Temp. u. den Druck auf 200 mm gesenkt u. weiterdestilliert  $\rightarrow$  Keten-diäthylacetal. A: 67 bis 75%. (S. M. McElvain u. D. Kundiger, Org. Synth. 23, 45 (1943).)

*Natriumcarbonat**Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* **$\alpha,\beta$ -Aethylenhalogenide aus 1,2-Dihalogeniden**  
s. 3, 711 $\text{CHBrCHBr} \rightarrow \text{CH}:\text{CBr}$ *Kaliumcarbonat**K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>***Vielgliedrige Polymethylenketone**

s. 1, 770/1; s. a. A. T. Blomquist u. R. W. Holley, Am. Soc. 70, 36 (1948)

*Natriumacetat**Na(CH<sub>3</sub>COO)***Aethylenderivate aus Halogeniden** $\leftarrow$ **Austausch von Chlor gegen Acetoxygruppen****Die Unterscheidung von isomeren chlorierten Fettsäureestern**750.  $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CHClCOOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{OAc})\text{COOCH}_3$  $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{CHClCH}_2\text{COOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3[\text{CH}_2]_2\text{CH}=\text{CHCOOCH}_3$  $\alpha$ -Chlorcapronsäuremethylester |  $\beta$ -Chlorcapronsäuremethylester

Mit wasserfreiem Na-Acetat  
in Eisessig behandelt

nach 24 Stdn.  $\rightarrow$   $\alpha$ -Acetoxihexan-  
säuremethylester. A: ca. 100%. | nach 4 Stdn.  $\rightarrow$   $\Delta^2$ -Hexensäure-  
methylester. A: 95%.

(Ueber die Reaktion von  $\gamma$ - u.  $\delta$ -Chlorfettsäureestern s. H. H. Guest, Am. Soc. 69, 300 (1947).)

Natriumnitrit

$\text{NaNO}_2$

**1-Nitro-anthrapyridone**

○

s. 3, 720

Ammoniak

$\text{NH}_3$

**Aethylenderivate aus Halogeniden**

$\text{CHCHal} \rightarrow \text{C} : \text{C}$

751. 1,2-Dichlor-1,2-dibromäthan bei  $-40^\circ$  mit überschüssigem fl.  $\text{NH}_3$  versetzt u. innerhalb  $1\frac{1}{2}$ —2 Stdn. bei 300—400 mm auf  $-30^\circ$  erwärmen gelassen  $\rightarrow$  1,2-Dichlor-1-bromäthylen. A: 95,5%. (W. B. s. G. M. Mkryan, Bull. Armenian Branch Acad. Sci. U.S.S.R. 1944, Nr. 5/6, 45. C. A. 40, 3392, 4.)  
s. a. 2, 820

Triäthylamin

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

752.  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$

2-Chloräthyl-2-chlor-n-propylsulfon mit Triäthylamin in trockenem Bzl. bei Zimmertemp. über Nacht gerührt  $\rightarrow$  1<sup>1</sup>-Propenyl-vinylsulfon. Roh-A: 97%. (R. C. Fuson, C. C. Price u. D. M. Burness, J. org. Chem. 11, 475 (1946). Methode s. Alexander u. McCombie, Soc. 1931, 1916.) S. a. G. D. Buckley, J. L. Carlisle u. J. D. Rose, Soc. 1947, 1514.

Diäthylanilin

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

s. 1, 645

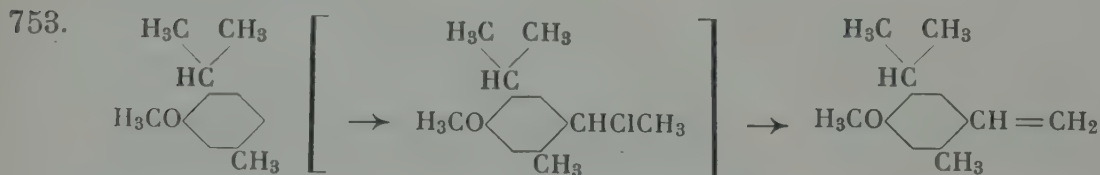
Pyridin

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

**Aethylenderivate aus Estern  
und Halogeniden**

s. 2, 805

**Einführung der Aethylengruppe  
in ar. Kerne  
Chloralkylierung**



2-Isopropyl-5-methylanisol u. Paracetaldehyd innerhalb 2 Stdn. bei  $5$ — $10^\circ$  mit  $\text{HCl}$  gesättigt u. hierauf mit Pyridin  $\text{HCl}$  abgespalten  $\rightarrow$  5-Isopropyl-4-methoxy-2-methylstyrol. A: 49%. — Die



Chloräthylierung scheint einen beschränkteren Anwendungsbereich zu haben als die Chlormethylierung. Eine zu lange Reaktionszeit vermindert die Ausbeute. (W. B. s. R. L. Frank u. a., Am. Soc. 68, 1365 (1946); C. A. 40, 5707, 9. Methode s. Quelet u. Ducasse, C. r. 208, 1317 (1939); Bl. 7, 196, 205 (1940).)

*Chinolin*

s. 1, 773

←

*Kollidin*

s. 1, 774

←

*Kupfer*

*Cu*

**Abspaltung von Jod**  
**Phenanthrenring-Synthese**

○

s. 1, 668

*Kupfer(I)-verbindungen*

*Cu<sup>+</sup>*

**Abspaltung von Brom**  
**Austausch von Brom gegen Cyan**  
s. 1, 772

←

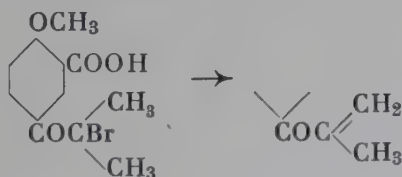
*Silberacetat*

*Ag(CH<sub>3</sub>COO)*

**Aethylenderivate aus Halogeniden**

*CHCBr* → *C : C*

754.



3-Carboxy-4-methoxyphenyl- $\alpha$ -bromisopropylketon u. Ag-Acetat in trockenem Bzl. im Dunkeln 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht → 3-Carboxy-4-methoxyphenyl-isopropenylketon. A: 79%. (E. D. Amstutz, E. A. Fehnel u. C. R. Neumoyer, Am. Soc. 69, 349 (1946).)

*Zink*

*Zn*

**Aethylenderivate aus  $\alpha$ -Alkoxyhalogeniden**  
**Olefinketten-Synthese**

*CBrC(OR)* → *C : C*

s. 1, 775; 2, 731

**ungesättigte Fettsäuren**

s. 2, 821

**Aethylenderivate aus 1,2-Dihalogeniden**

*CBrCBr* → *C : C*

s. 1, 776/7; 2, 822

**ungesättigte Fettsäuren**

755.



26—30 g Tetrabromstearinsäure mit granuliertem Zn in abs. Alk. zuerst unter gelindem Erwärmen u. evtl. unter Kühlen mit kaltem W. umgesetzt, nach Abklingen der Reaktion  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht u. über 12—15 g des Esters, der mit alkoh. HCl dargestellt u. nach seiner Isolierung durch Stehen über Nacht in alkoh. NaOH verseift wurde, aufgearbeitet  $\rightarrow$  10—12 g Linolsäure. (J. W. McCutcheon, Org. Synth. 22, 75 (1942); w. B. s. 22, 82 (1942).)

**Cyclopropanring**

756.



Sauerstoff-freier Zn-Staub in W.-n. Propanol unter Eiskühlung u. gutem Rühren innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit 2-Methyl-2,4-dibrompentan (Darst. s. 466) versetzt, das Eisbad entfernt u. bei Zimmertemp. 32 Stdn. weitergerührt  $\rightarrow$  1,1,2-Trimethylcyclopropan. A: 64%. (W. B. s. J. D. Bartleson, R. E. Burk u. H. P. Lankelma, Am. Soc. 68, 2513 (1946); s. a. R. W. Shortridge u. a., Am. Soc. 70, 946 (1948).)

**Aluminiumchlorid** $\text{AlCl}_3$ **Aethylenderivate u. Cycloalkene aus Halogeniden**

←

757.  $\text{AlCl}_3$  ist ein geeigneter Katalysator zur Abspaltung von HCl aus gewissen Polychlorverbindungen, wobei Aethylenderivate oder Cyclopentene entstehen können. — B: 1,1,1,2,3,3-Hexachlorpropan mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CCl}_4$  auf dem Wasserbad auf 30—40° erwärmt, nach Abklingen der HCl-Entwicklung unter Rückfluß gekocht u. nach einer gesamten Reaktionszeit von ca.  $3\frac{1}{2}$  Stdn. aufgearbeitet  $\rightarrow$  1,1,2,3,3-Pentachlorpropen-1. A: 93,5%. (W. B. s. H. J. Prins, R. 65, 455 (1946).)

**Thioindoxyl-Ringschluß**

s. 2, 809

○

**Zinn(IV)-chlorid** $\text{SnCl}_4$ **Ringketone**

s. 1, 778—80; 2, 808

Ueber Zwischenprodukte

ü. Z.

**Abspaltung von Bromwasserstoff aus  
höhermolekularen Alkylhalogeniden  
ohne Verschiebung der Doppelbindung**  
s. 1, 781

CHCBr  $\rightarrow$  C : C**Schwefel  $\uparrow$** CC  $\uparrow$  S

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

**Abspaltung von Schwefeldioxyd**  
s. 1, 615, 713

 $\leftarrow$ **Kohlenstoff  $\uparrow$** CC  $\uparrow$  C

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

 **$\gamma, \delta$ -Aethylenketone** $\leftarrow$ 

758.



Beim Erhitzen von  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern von  $\beta, \gamma$ -Aethylenalkoholen auf 170–250° entstehen in Ausbeuten von 23–88%  $\gamma, \delta$ -Aethylenketone. Gewöhnlich tritt dabei Inversion der subst. Allylgruppe ein. B: Methylvinylcarbinylacetoacetat (Darst. s. 130) in Diphenyläther 12 Stdn. auf 185–200° erhitzt  $\rightarrow$  5-Hepten-2-on. A: 80%. (W. B. s. W. Kimel u. A. C. Cope, Am. Soc. 65, 1992 (1943).)

**Carbonsäureester aus  $\alpha$ -Ketocarbonsäure-  
estern**

COCOOR  $\rightarrow$  COOR

s. 1, 561

**Synthese von cycl. Dicarbonsäuren** $\leftarrow$ 

s. 704

**Acridonsynthese**

○

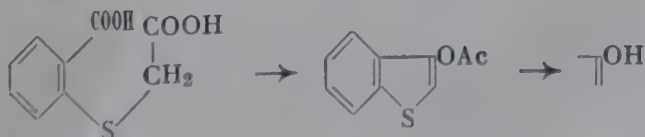
**Chapmansche Umlagerung****Iminoester aus Iminochloriden**

s. 2, 823

Natriumacetat

Na(CH<sub>3</sub>COO)**Thianaphtenring**

758 a.



o-Carboxyphenylmercaptoessigsäure u. Na-Acetat in Acetanhydrid zuerst vorsichtig auf 80° erhitzt, nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung weiter auf 135—140° Oelbadtemp., 20 Min. bei dieser Temp. belassen, abgekühlt u. in 10%ig. NaOH noch ca. 1 Stde. bis zur klaren Lsg. unter Rückfluß gekocht → 3-Thianaphtenol. A: 75—80%. (C. Hansch u. H. G. Lindwall, J. org. Chem. 10, 381 (1945).)

Bariumhydroxyd

Ba(OH)<sub>2</sub>

**Ringketone aus α,ω-Dicarbonsäuren**

s. 1, 782; 2, 825

Cerium und seltene Erden

←

s. 2, 824, 826

Borsäure

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

**Carbonsäureester aus α-Ketocarbonsäureestern**

COCOOR → COOR

s. 2, 828

Glaspulver

←

s. 1, 784/5

**Oxalestersynthese**

s. 2, 827

Acetanhydrid

(CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O

**Ringverengerung**

←

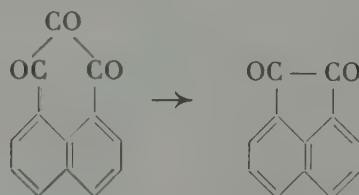
s. 1, 783

Selen

Se

**Diketone aus Triketonen**

759.



Perinaphtantrion-hydrat mit gefälltem Se 2 Stdn. im Luftstrom auf 250° erhitzt → Acenaphtenchinon. A: 60%. (W. B. s. A. Schönberg, R. Moubasher u. A. Mostafa, Soc. 1946, 966; vgl. Soc. 1947, 997.)

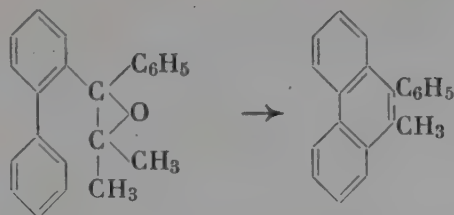
Bromwasserstoffsäure

HBr

Phenanthrene

○

760.



1-(2-Biphenyl)-1-phenyl-2,2-dimethyläthylenoxyd mit 48%ig. HBr in Eisessig 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht  $\rightarrow$  9-Phenyl-10-methylphenanthren. A: 56%. (W. B. s. C. K. Bradsher u. a., Am. Soc. 68, 2152, 2149 (1946).)

## Bildung eines Elektronenpaares am Stickstoff

### Abgabe

Wasserstoff  $\downarrow$ EIN  $\uparrow$  H

Kalilauge

KOH

Hofmannscher Abbau von quartären

C

Ammoniumsalzen

Isochinolinring-Oeffnung

s. 2, 839

Bariumhydroxyd

Ba(OH)<sub>2</sub>

Basen aus Basenhydrochloriden

 $\leftarrow$ 

s. 2, 840

Salzsäure

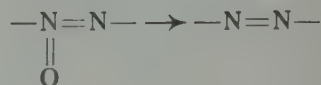
HCl

Spaltung von S-Benzylthiuroniumsalzen

 $\leftarrow$ 

s. 2, 844

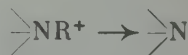


**Sauerstoff  $\uparrow$** **EIN  $\uparrow$  O***Nickel**Ni***Azo- aus Azoxy-verbindungen**  
s. 2, 845*Ueber Zwischenprodukte**ü. Z.***Nitrosoverbindungen aus Nitroverbindungen über Hydroxylamine** $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}$ 

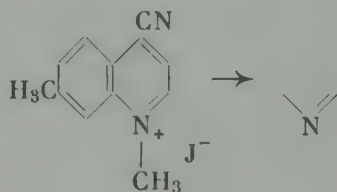
761.



Zu Nitrobenzol in einer wss.  $\text{NH}_4$ -Chlorid-Lsg. unter kräftigem Rühren innerhalb 5 Min. in kleinen Portionen Zn-Staub gegeben, wobei die Temp., die auf  $65^\circ$  steigt, durch Kühlen auf  $50\text{—}55^\circ$  gesenkt wird, 20 Min. nach Beginn der Zn-Staub-Zugabe filtriert, den Rückstand mit kochendem W. gewaschen, sofort auf 0 bis  $-2^\circ$  gekühlt, zu dieser Phenylhydroxylamin-Lsg. oder -Suspension, die noch Eis enthält, unter Rühren u. weiterem Kühlen auf  $-5^\circ$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hierauf so schnell als möglich eiskalte  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. gegeben u. nach 2—3 Min. filtriert  $\rightarrow$  Nitrosobenzol. A: 49—53%, bei kleineren Ansätzen 65—70%. (G. H. Coleman, C. M. McCloskey u. F. A. Stuart, Org. Synth. 25, 80 (1945).)

**Kohlenstoff  $\uparrow$** **EIN  $\uparrow$  C***Ohne Hilfsstoffe**o. H.***Amine aus quartären Ammoniumsalzen**

762.



4-Cyan-7-methylchinolin-jodmethylat in Benzoesäureäthylester 3 Stdn. auf  $230^\circ$  erhitzt, wobei Methyljodid abdestilliert  $\rightarrow$  4-Cyan-7-methylchinolin. A: 97%. (V. G. Ramsey, W. E. Baldwin u. R. S. Tipson, Am. Soc. 69, 67 (1947).)

*Natrium/Alkohol**NaOR*

s. 1, 793



## Bildung eines Elektronenpaars am Kohlenstoff

### Abgabe

Wasserstoff  $\downarrow$ EIC  $\uparrow$  H

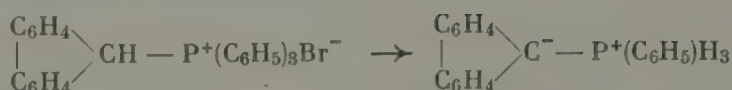
Ammoniak

 $NH_3$ 

Organo-phosphor-verbindungen

 $\leftarrow$ 

764.



3 g Fluorenyl-9-triphenylphosphonium-bromid in kochendem Alk. gelöst u. mit  $NH_4OH$  alkalisch gemacht  $\rightarrow$  2,4 g Triphenylphosphin-fluorenylidenid. (L. A. Pinck u. G. E. Hilbert, Am. Soc. 69, 723 (1947).)

## Heteropolare Bindung

### Aufnahme

Anlagerung an Stickstoff

Het  $\downarrow$  N

Ohne Hilfsstoffe

o. H.

Hydrochloride

s. 2, 829



Adipate

s. 2, 830

 $\leftarrow$ 

Phosphate

765. Rohes 7-Chlor-4-(3-dihexylaminopropylamino)-chinolin in Alk.-Dioxan auf dem Dampfbad tropfenweise mit einer heißen 10%ig. Lsg. von 85%ig.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in Dioxan versetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildete, u. noch 30 Min. erhitzt  $\rightarrow$  7-Chlor-4-(3-dihexylaminopropylamino)-chinolin-diphosphat. A: 90%. (B. Riegel u. a., Am. Soc. 68, 1229 (1946). W. B. s. w. Contractarbeiten des OSRD.)

### Harnstoff-alkylsulfate

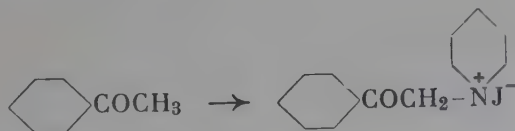
766.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{ClSO}_3\text{H} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow [\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{H}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$

Zu 1 Mol Chlorsulfonsäure werden unter Eiskühlung etwas mehr als 1 Mol Alkohol u. hierauf unter weiterem Kühlen u. Rühren 1 Mol Harnstoff gegeben. A: ca. 100%, bei Verwendung von Sulfurylchlorid 80—90%. — B: Harnstoff-äthylsulfat. — Die Isolierung von Äethylhydrogensulfat als Harnstoff-Salz ist seiner Isolierung als Metallsalz bei weitem überlegen. (W. B. s. C. L. Carter u. P. A. Ongley, Am. Soc. 69, 460 (1947).)

### Quartäre Ammoniumsalze

767. Alkylhalogenide werden mit einem Ueberschuß des Amins 8—16 Stdn. auf 60—130° erhitzt, wobei eine 95%ig. Umsetzung erreicht wird. Bromide reagieren schneller als Chloride. Bei höheren Temp. besteht die Tendenz zur Bildung von Halohydraten des Amins. — B: Octylpyridinium-chlorid  $\rightarrow$  1-Dodecyl-1-methyl-piperidiniumbromid. (W. B. s. R. S. Shelton u. a., Am. Soc. 68, 757, 755, 753 (1946).)

768.



Acetophenon u. Pyridin mit Jod auf dem Dampfbad  $\rightarrow$  Phenacylpyridinium-jodid. A: 84%. (W. B. s. J. L. Hartwell u. S. R. L. Kornberg, Am. Soc. 68, 868 (1946). Darstellungs-Methode der Jodide s. L. C. King u. M. McWhirter, Am. Soc. 68, 717 (1946), Am. Soc. 66, 894, 1612 (1944).)

s. a. 1, 786/7; 3, 726

### Methylsulfate

s. 2, 831/2, 839

### Lösliche Formen unlöslicher Azofarbstoffe

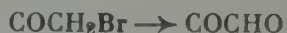
s. 1, 788

### Synthesen mit Pyridiniumsalzen

$\alpha,\beta$ -Äethylenaldehyde

s. 1, 197

CH:CHCHO

**α-Ketoaldehyde aus α-Halogenketonen**

s. 1, 198/9

**Carbonsäuren****Abbau um 1 C-Atom**

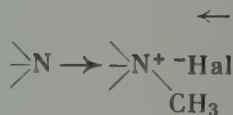
s. 2, 833

**Indol- u. Pyrrol-carbonsäuren**

s. 1, 787, 2, 835

*Hydrochinon***Halogenmethylierung**

s. 2, 834

*Ueber Zwischenprodukte*

ü. Z.

s. 1, 787, 2, 835

**Anlagerung an Halogen****Het ↓ Hal***Natronlauge*

NaOH

**Jodoniumverbindungen**

←

769.



Eine Mischung aus Jodosobenzol (Darst. s. 103), Jodoxybenzol (Darst. s. 104) u. 1-n. NaOH 24 Stdn. langsam gerührt, mit W. versetzt, filtriert u. zum Filtrat KJ gegeben → Diphenyl-jodonium-jodid. A: 70—72%. (H. J. Lucas u. E. R. Kennedy, Org. Synth. 22, 52 (1942).)

**Anlagerung an Schwefel****Het ↓ S***Ohne Hilfsstoffe*

o. H.

**Sulfoniumsalze**

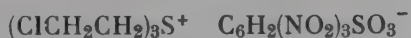
s. 1, 790; 2, 836

**Austausch****Het ††***Alkalisalze*Alkali<sup>+</sup>**Picrylsulfonate**

←



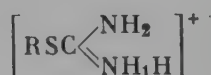
770.



Tris-( $\beta$ -chloräthyl)-sulfonium-chlorid u. Na-Picrylsulfonat in W.  $\rightarrow$  Tris-( $\beta$ -chloräthyl)-sulfonium-picrylsulfonat. A: 94%. (W. B., auch Flavianat, s. M. A. Stahmann, J. S. Fruton u. M. Bergmann, J. org. Chem. 11, 704 (1946) u. die übrigen Arbeiten dieser Reihe.)

### p-Brombenzylthiuroniumsalze

s. 1, 791



### Benzylthiuroniumsalze von Aldehyd- und Ketonbisulfitverbindungen

s. 1, 792

## Sonstige Reaktionen

So

### Isonitrosocyanessigester

 $\leftarrow$ 

### Freie Aminocarbonsäuren aus ihren Salzen



771. Isonitrosocyanessigsäureäthylester ist eine genügend starke Säure, um Aminocarbonsäuren in Freiheit zu setzen, u. seine gut in Alkohol löslichen Alkalisalze können anschließend leicht abgetrennt werden. — B: Zu einer Lsg. von Mononatrium-glutaminat in warmem W.  $\text{HON} = \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$  in Methanol gegeben u. den zuerst schmierigen, beim Rühren kristallin werdenden Niederschlag abfiltriert  $\rightarrow$  l-Glutaminsäure. A: 91%. (W. B. s. A. Galat, Am. Soc. 69, 707 (1947).)

### Chromatographie

#### Aluminiumoxyd

 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

### Spaltung von Molekülverbindungen

 $\leftarrow$ 

s. 2, 841

#### d-Lactose-hydrat

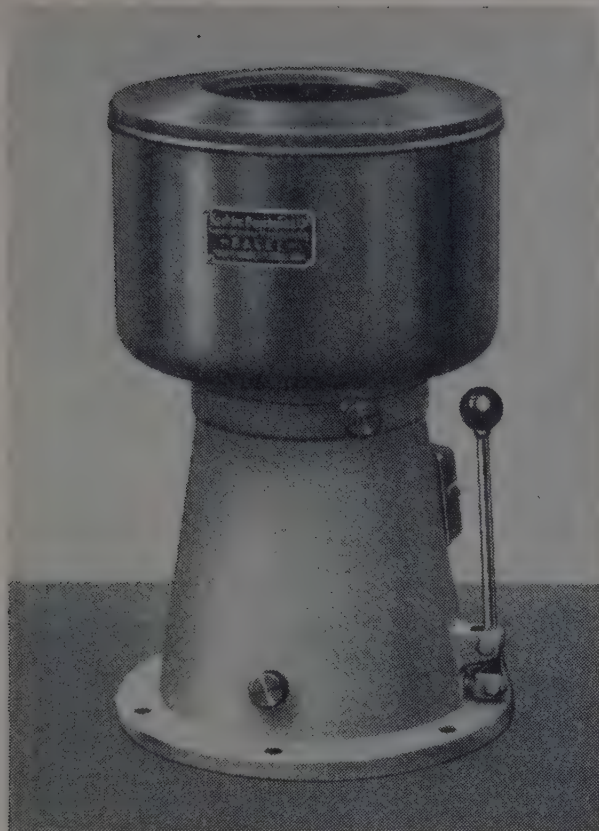
 $\leftarrow$ 

### Spaltung von Razematen

 $\leftarrow$ 

s. 2, 842





Apparate und Maschinen  
für die chemische und  
pharmazeutische Industrie

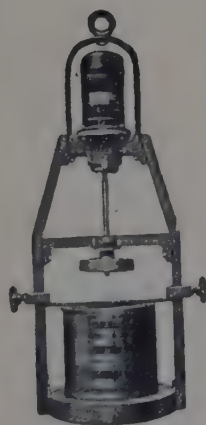
Verarbeitung aller Metalle

**KOEHLER, BOSSHARDT & CIE**  
**BASEL 19**

## Elektro-Vibration-Siebmaschine

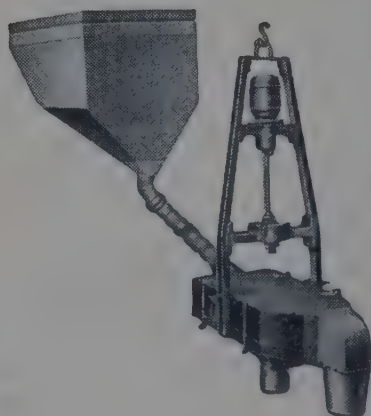
ist das neuzeitliche, bestbewährte Vibrations-Hängesieb  
von hoher Leistung und geringem Platzbedarf.

Wird in allen Größen von 100 bis 1000 mm  $\varnothing$  geliefert.



Klein-Labor-Type  
IV Br

Ia. Referenzen in chemi-  
scher und pharmazeuti-  
scher Industrie, Laborato-  
rien-Prüfstellen der Nah-  
rungs- und Genußmittel  
usw. Verlangen Sie Spe-  
zialprospekt Nr. 66.



Type II

mit staubdichtem Siebkasten  
für kontinuierliche Absiebung

**Storrer & Co., Zürich**

Florastraße 1

Telephon (051) 32 77 22

# HOCHVAKUUM - TECHNIK

Diffusionspumpen. Mechanische Hochvakuumumpen von 1,26 bis 1100 m<sup>3</sup>/h Förderleistung. Dichtigkeitsprüfgeräte. Meßgeräte verschiedener Systeme. Starre und rotierende Durchführungen.

Komplette Anlagen für:

Chemische und Nahrungsmittel-Industrie. Sterile Hochvakuumtrocknung- und Dehydrierung. Gewinnung gasfreier Metalle (Metalldestillation). Metallverdampfung (Optik, Reflektoren etc.). Forschungslaboratorien.

HIGH VACUUM FOR INDUSTRY  
**NATIONAL RESEARCH CORPORATION**  
**Vacuum** ENGINEERING DIVISION

Generalvertretung

**NOVELECTRIC A.G. ZÜRICH**  
CLAWDENSTRASSE 25 TEL. (051) 23 97 60



## Stopfbüchsenlose Säurepumpe

Neueste Spezialkonstruktion, einfache Bauart, kleiner Platzbedarf, guter Wirkungsgrad.

Ausführungen in:

Hartblei, rostfreiem Stahl, Bronze, Aluminium, Eisen gummiert.

Spezialkonstruktion zur Förderung von Dickstoffen.

**WEKA G.m.b.H., Wetzikon**

Telephon (051) 97 83 02

# Register

## Abbau

- um 1 C-Atom von
    - Aldehyden zu Kohlenwasserstoffen 2, 128
  - Arylacetonitrilen zu Arylcarbon-säuren 1, 244
  - $\alpha$ -Bromketonen zu Carbonsäuren 1, 789; 2, 833
  - Carbonsäureamiden zu Aminen 2, 475/6
    - zu Urethanen 2, 337
  - Carbonsäureaziden zu Aminen 1, 389; 3, 402, 408
    - zu Urethanen 1, 358, 389
  - Carbonsäurechloriden zu Aminen 3, 402
    - zu Isocyanaten 3, 378
  - Carbonsäurehydraziden zu Amin-en 3, 414
  - Carbonsäuren zu Aminen 1, 338, 339, 390; 2, 466
    - zu Halogeniden 1, 453/4; 3, 489
  - Hydroxamsäuren zu Aminen 2, 478
  - Methylketonen zu Carbonsäuren 1, 243
    - um 2 C-Atome von
    - Ketonen zu Ketonen 2, 494
    - von
    - Polysacchariden, methylierten 1, 8
  - , oxydativer OC  $\uparrow\uparrow$  C
  - — von
  - Aethylenderivaten zu Methylketonen 2, 280
  - Seitenketten 2, 281
    - zu Aldehyden 1, 241; 2, 285
- ## Abspaltung $\uparrow$
- von
  - Alkoxygruppen bei Dihydroal-koxy-Ringen 1, 739
  - Kohlendioxyd, Decarboxylierung HC  $\uparrow\uparrow$  C
- ## Kohlenoxyd 1, 561, 784/5; 3, 94
- Methyljodid bei Thiazinen 2, 571
  - Seitenketten 3, 78
  - Substituenten bei der Friedel-Crafts-Reaktion 2, 126
  - unter Bildung von Kohlenstoff-Mehrfachbindungen CC  $\uparrow$
- ## Acenaphthene 1, 761
- ## Acetale 1, 175, 184, 468; 2, 200, 210; 3, 174
- aus
  - Aldehyden 3, 711

- Oxidoverbindungen 2, 150
  - Oximen 2, 227
  - Vinyläthern 3, 134
  - Ausg. f.
  - 1,1-Alkoxychloride 2, 731
  - Enoläther 3, 712
  - , Spaltung 1, 290; 2, 19, 22/3, 28, 33/4; 3, 711
  - spezielle s.
  - $\alpha, \beta$ -Aethylen-acetale
  - $\beta$ -Alkoxy-
  - $\alpha$ -Brom-
  - $\beta$ -Halogen-
  - Keten-
  - Poly-
  - , gemischte 2, 282
- ## Acetanhydrid als Hilfsstoff CC $\uparrow\uparrow$ O, CC $\uparrow\uparrow$ O; 1, 268, 393, 619; 2, 391; 3, 101, 258, 331, 662, 462, 503, 733
- ## $\beta$ -Acetanilidovinyl-N-heterocyclen 2, 693
- ## Acetate (s. a. Acylierung)
- aus
  - Salpetersäureestern 3, 186
- ## Acetessigester-Synthesen s. $\beta$ -Keto-carbonsäureester
- ## Acetohalogenzucker 1, 427; 3, 462
- Ausg. f.
  - Methylglykoside 1, 218
- ## Acetonylderivate
- aus
  - Acetylfuranen 3, 89
- ## Acetoxy-aminosäuren
- aus
  - Oxyaminosäuren 1, 183
- ## $\alpha$ -Acetoxycetone
- aus
  - $\alpha$ -Diazoketonen 2, 211/2; 3, 182
  - Ketonen 2, 143
  - Ausg. f.
  - $\gamma$ -Lactone 1, 694
- ## C-Acetyl s. C-Acyl, Austausch, Methylketone
- ## Acetylchlorid als Hilfsstoff 1, 8; 2, 782; 3, 162, 695, 733
- ## Acetylderivate s. Acylierung
- ## Acetylen-alkohole
- aus
  - $\omega$ -Bromstyrolen 1, 719
  - Oxidoverbindungen 2, 589
  - Oxoverbindungen CC  $\downarrow\downarrow$  OC
- ## -bisdiäthylacetal
- Ausg. f.
  - Pyrazol-o-dialdehyde 1, 532
  - Triazol-o-dialdehyde 1, 290



*Acetylen-carbonsäuren*

- aus
  - Acetylenen 2, 583; 3, 555
  - Halogeniden 1, 654
- Ausg. f.
  - Methoxyacrylsäuren 1, 138
- derivate
  - aus
    - Aethylenderivaten 3, 710/1
    - Halogeniden 2, 815/6
  - Ausg. f.
    - $\alpha,\beta$ -Aethylen-äther 1, 138; 3, 131
    - amine, sek. 2, 330
    - Aethylenderivate 1, 59/60; 2, 79, 85; 3, 40
    - , Synthese 3, 584
    - $\alpha,\beta$ -Aethylen-fluoride 3, 426
    - halogenide 1, 406
    - Ketone 1, 136/7; 2, 161/2, 818; 3, 135
    - , Hydrierung  $\text{HC} \downarrow \downarrow \text{CC}$
    - spezielle m. an. W. s.
    - Chloracetylene, subst.
    - Dichloracetylen
- dicarbonsäureester-Synthesen 3, 704
- glykole
  - aus
    - $\alpha$ -Oxyketonen 2, 591
- ketone 2, 289, 734
  - Ausg. f.
    - Heterocyclen 3, 283
- $\alpha,\beta$ -Acetylenoxycarbonsäuren 2, 583
- Acetylierung s. Acylierung
- Acetyl-lactone
  - Ausg. f.
    - Oximinolactone 3, 398
- peroxyd als Hilfsstoff 3, 534
- sulfanilylamine
  - aus
    - Aminen 1, 274/5; 2, 311, 313
  - Ausg. f.
    - Sulfanilylamine 1, 31, 36; 2, 52, 311
- o*-Acoxyketone
  - Ausg. f.
    - o*-Oxy- $\beta$ -diketone 3, 595
- Acridane
  - Ausg. f.
    - Acridine 1, 23, 656; 2, 91/2; 3, 69
- Acridine
  - aus
    - Acridanen 1, 23, 756; 2, 91/2; 3, 69
    - Acridonen 1, 23, 65, 756; 2, 91/2
    - Chloracridinen 3, 69
    - o*-Nitrobenzaldehyden 3, 627
  - spezielle m. an. W. s.
    - Amino-acridine
    - Chlor-
    - Nitro-

*Acridiniumsalze* 1, 787; 2, 832, 835

*Acridinring* 1, 755/6; 2, 638, 802

*Acridone* 1, 749; 2, 639, 683, 823

— Ausg. f.

Acridine 1, 23, 65, 756; 2, 91/2

— über 5-Chloracridine 2, 792

—, 1,2,3,4-Tetrahydro- 3, 613

*Acrylonitril* s. Vinylcyanid

*Acrylsäurederivate* 3, 588

*Acrylsäuren* s.  $\alpha,\beta$ -Aethylencarbon-säuren

*C-Acyl-Austausch* 3, 702

*Acyllamine* (s. a. Carbonsäureamide)

— aus

Azoverbindungen 2, 411

Carbonsäureaziden 3, 408

— Ausg. f.

Amine, sek. 2, 465

— spezielle, m. an. W. s.

Diamine, N,N'-diacylierte

Formamide

*Acyllaminoketone*

— aus

$\alpha$ -Aminocarbonsäuren 3, 170

— Ausg. f.

Oxazole 3, 170

*Acyllchinoläther* s. Acylhydrochinon-äther

*Acyllcyanide*

— aus

Carbonsäurechloriden 3, 689

*N-Acyl* aus *O-Acyl* 1, 292

*O-Acyl* aus *N-Acyl* 1, 154

*Acylessigester*

— Ausg. f.

$\alpha$ -Acyllävulinsäureester 1, 648

*Acyllhydrochinonäther* 1, 710

*Acylierung* (s. a. Acetate)

— von

Alkoholen, tert. 3, 160, 211

Aminen NC  $\nabla \nabla$  Hal; 1, 279; 2, 367, 460; 3, 358

Aminocarbonsäuren 2, 430

Cholinen 2, 197

Oxyverbindungen OC  $\nabla \nabla$  O, OC  $\nabla \nabla$  Hal; 2, 148, 460; 3, 239

Sulfonsäureamididen 2, 420

Xanthaten 2, 551

Zuckersäuren 3, 221

—, partielle 2, 192

$\alpha$ -Acyllävulinsäureester, aus

Acylessigestern 1, 648

*Acyllmalonsäureester* als Zwischenprodukte 2, 690; 3, 739

*Acyloine* (s. a.  $\alpha$ -Oxyketone, Alkyl-acyloine)

—, Oxydation 2, 287

*Acyllinkondensation* 1, 545

**Acylperoxyde**

— als Hilfsstoff 3, 587, 601 (s. a. Acetyl-, Benzoyl-peroxyd)

— aus

Carbonsäurechloriden 3, 206

— Ausg. f.

Alkylchinone 3, 701

**Adams-Katalysator** (Platinoxyd)

s. Platin-Katalysatoren

**Addition** s. Anlagerung

**Aethane**, subst. s. Bisaryläthane

**Aethanolamide** 3, 309

**Aether**, a. cyclische OC  $\nabla$  N, OC  $\nabla$  Hal, OC  $\nabla$  S; 1, 185; 2, 203, 496

— aus

Aethylenderivat 2, 158; 3, 128

Carbonsäureestern 1, 210

Chinonen 3, 119

Halogeniden OC  $\nabla$  Hal

Lactonen 2, 660

— Ausg. f.

Aethylenderivate 3, 727

Amine, sek. 1, 296

—, tert. 2, 541

Halogenide 1, 436; 2, 497/8, 501, 520; 3, 452/3

Sulfonsäureester 2, 567

Thioäther 2, 541

—, Spaltung HO  $\nabla$  C; 1, 234

(**Aether**)

— spezielle s.

$\alpha, \beta$ -Aethylenäther

1,1-Alkoxychlor-verbindungen

$\alpha$ -Alkoxyhalogen-

Alkoxyoxido-

Allyl-äther

Chlormethyl-

Cyanäthyl-

Diaryl-

$\alpha, \beta$ -Dibrom-

Enol-

1,2-Glykolmono-

Methoxycarbonsäureester

Methoxynitrile

Methylglykoside

Oxy-äther

$\beta$ -Oxyäthyl-

Phenol-

Vinyl-

—, symm. 3, 166

**i-Aether** 3, 596

**Aethinylderivate** s. Acetylenderivate

**Aethylalkohole**,  $\beta$ -subst. 1, 673--6; 2, 733

**Aethylen** als Wasserstoffacceptor 1, 165

—, Diensynthese mit — 1, 526

$\alpha, \beta$ -Aethylen-acetale

— aus

$\alpha, \beta$ -Aethylenaldehyden 3, 174

$\alpha, \beta$ -Aethylen-äther

— aus

Acetylenderivat 1, 138; 3, 131

-aldehyde 1, 197; 3, 223

— Ausg. f.

$\alpha, \beta$ -Aethylenacetale 3, 174

$\beta$ -Alkoxyacetale 3, 174

$\beta$ -Halogenacetale 2, 483

$\alpha, \beta$ -Aethylenamine (s. a.  $\alpha$ -Aminomethylenketone) 2, 634

— aus

Aldehyden 2, 380

—, sek. aus Acetylenderivat 2, 330

- $\beta$ -aminocarbonsäureester

— aus

Formamidinen 3, 663

**Aethylenazofarbstoffe** 2, 331

$\beta, \gamma$ -Aethylen-1,4-bromketone

— aus

Oxydienen 2, 487

**Aethylencarbonsäurechloride** 2, 247

$\alpha, \beta$ -Aethylen-carbonsäureester

— aus

Aldehyden 3, 630

— spezielle s.

$\alpha, \beta$ -Aethylencyancarbonsäureester

Alkylidenacetessigester

**Aethylencarbonsäuren** 3, 755

— Ausg. f.

Lactone 3, 137

—, Synthese 2, 821

$\alpha, \beta$ -Aethylencarbonsäuren 2, 666

— aus

Aldehyden, Aufbau um 2 C-Atome

1, 566, 569/70; 2, 657; 3, 635/6

$\alpha$ -Brommethylketonen 2, 494

Formaldehyd 1, 767; 2, 588

— Ausg. f.

Carbonsäureamide 3, 401

$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -aminocarbonsäuren 1, 498/9

$\alpha, \beta$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäureester

— Ausg. f.

Bernsteinsäurederivate 3, 583

$\beta, \beta$ -Dialkylbuttersäuren 2, 616

Dialkylvinyl-alkylcyanessigester 3, 675

$\beta, \gamma$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäureester 1, 573

**Aethylenderivate** (s. a. Doppelbindung)

— aus

Acetylenderivat 1, 59/60; 2, 79, 85; 3, 40

—, Synthese 3, 584

Aethern 3, 727

Alkoholen CC  $\nabla$  O

— durch Kondensation 3, 660

$\alpha$ -Alkoxyhalogeniden 1, 775; 2, 731

*(Aethylenderivate aus)*

- Alkylbromiden, Aufbau um 2
- C-Atome 1, 775
- Aminen 3, 746
- Carbonsäureestern 1, 736, 741; 2, 768, 804—6
- Carbonsäuren durch Grignard-Synthese 2, 800; 3, 733
- 1, 2-Dihalogeniden 1, 772, 776/7; 2, 822; 3, 755
- Einfachbindungen, Dehydrierung  $CC \uparrow H$
- Halogeniden  $CC \uparrow Hal$
- durch Kondensation 3, 685
- Hydrazonen 1, 615
- Oximen 3, 746
- Oxoverbindungen  $CC \nmid O$ ; 1, 615, 669/70; 2, 485, 659, 798
- Schwefelsäureestern 1, 740
- Ausg. f.
- Acetylenderivate 3, 710/1
- Aether 2, 158; 3, 128
- $\alpha, \beta$ -Aethylenphosphinsäuren 3, 536
- Aldehyde 1, 141/2, 236
- Amine 1, 291; 2, 238/9; 3, 284/5
- Aminoalkohole 1, 292
- Carbonsäuren  $OC \nmid C$
- Cyclopropane 2, 615
- Dinitroverbindungen, aliphat. 3, 279
- Glykole (auch acylierte)  $OC \downarrow CC$
- Halogenhydrine 1, 405; 2, 488
- Halogenide  $HalC \downarrow CC$
- , Synthese 3, 586/7
- $\beta$ -Halogenketone 2, 617
- 2-Halogenthioäther 3, 497
- Ketone 1, 139, 141/2, 144; 2, 170, 179
- Mercaptane 1, 457
- Nitroalkohole 2, 332; 3, 279
- 2-Nitrohalogenide 1, 289
- Nitromethylverbindungen 1, 535
- Nitrosalpetersäureester 3, 279
- Oxidoverbindungen 2, 164—6; 3, 132/3
- Ozonide 1, 141, 143; 2, 167
- Thioäther 3, 496, 498/9, 502
- Thiolsäureester 1, 457
- , Bromierung 3, 711
- durch Abspaltung von Wasserstoff  $CC \uparrow H$
- , Hydrierung  $HC \downarrow CC$
- , Spaltung über die Ozonide 1, 141—3
- spezielle m. an. W. s.
- Acrylsäurederivate
- $\omega$ -Bromstyrol

 $\omega$ -Chlorallylverbindungen

- Dialkyldiaryläthylene
- Dialkylvinyl-alkylcyanessigester
- Diarylacroleine
- Diene
- Dienone
- Enoläther
- Enolderivate
- Enollactone
- Methoxyacrylsäuren
- Olefinketten
- Oxydiene
- Styrylheterocyklen
- Tetraaryl-divinyl-carbenium-salze
- Vinyläther
- Vinylalkohole
- Vinylecyanid
- $\alpha, \beta$ -Aethylen- $\beta$ -dicarbonsäureester
- aus
- Aldehyden 3, 632
- $\alpha, \beta$ -Aethylenfluoride
- aus
- Acetylenderivaten 3, 426
- Aethylen glykol als Lösungsmittel 1, 188
- Aethylenhalogenide (s. a.  $\alpha, \beta$ -Aethylenfluoride)
- aus
- Acetylenderivaten 1, 406
- Ketonen 3, 470
- Ausg. f.
- Ketone 2, 263
- spezielle s.
- $\beta, \gamma$ -Aethylen-1,4-bromketone
- $\alpha, \beta$ -Aethylenfluoride
- $\omega$ -Bromstyrol
- $\omega$ -Chlorallylverbindungen
- $\alpha, \beta$ -Aethylenketone
- aus
- Aldehyden 3, 619
- Ausg. f.
- Ketone, homologe 1, 536
- $\gamma, \delta$ -Aethylenketone 3, 758
- $\alpha, \beta$ -Aethylen- $\gamma$ -lactone
- aus
- Dihydrofuranen 2, 188
- Aethylenoxyd (s. a. Oxidoverbindungen)
- , Grignardsynthese mit — 1, 673 bis 6; 2, 733
- $\alpha, \beta$ -Aethylenphosphinsäuren
- aus
- Aethylen derivaten 3, 536
- Aethylenidenderivate von Kohlenhydraten 2, 205
- — —, Spaltung 2, 28
- Aktivator bei Grignard-Reaktionen 1, 674



*Aldehydacetate*

— Ausg. f.

Aldehyde 3, 150

*Aldehyde* (s. a. Oxoverbindungen, Vinylalkohole)

— aus

Aethylenderivaten durch oxydative Spaltung 1, 141/2, 236

Aldehydacetaten 3, 150

Alkoholen OC  $\uparrow$  H

Carbonsäure-amiden 1, 72

-aniliden 2, 122

-chloriden 1, 99—102

Carbonsäuren 1, 100, 105, 109/10; 2, 122; 3, 83

1,2-Glykolen 2, 299

1,2-Glykolmonoäthern 3, 144

Halogeniden 1, 226, 410; 3, 222

—, Aufbau um 1 C-Atom 1, 683

 $\alpha$ -Ketocarbonsäuren 2, 689

Ketoximen 3, 82

Kohlenwasserstoffen 1, 159, 162/3, 166, 410; 3, 150

Nitrilen 2, 226; 3, 190

Oxidoverbindungen 3, 144

 $\alpha$ -Oxycarbonsäuren 1, 249

Ozoniden 1, 141/2

Thiolsäureestern 3, 74

— Ausg. f.

 $\alpha, \beta$ -Aethylen-amine 2, 380

-carbonsäureester 3, 630

-carbonsäuren 1, 400, 566, 569 bis 571; 2, 657; 3, 635/6

-dicarbonsäureester 3, 632

-ketone 3, 619

Alkohole, prim. 2, 55, 75; 3, 32, 34/5, 52

—, sek. 2, 599; 3, 550, 560

Alkylidenacetessigester 1, 400, 571

Amine, prim. 1, 353

 $\alpha$ -Aminonitrile 3, 609

Benzoinen 1, 513; 2, 597; 3, 557

Carbonsäuren 1, 128/9; 2, 141, 321; 3, 112

—, Aufbau um 1 C-Atom 2, 654

Diketodicarbonsäureester 3, 738

Glykole 1, 689

Ketone, Kondensation 1, 718

Kohlenwasserstoffe, Abbau um 1 C-Atom 2, 128

Nitrile, Aufbau um 1 C-Atom 2, 752; 3, 662

Nitroalkohole 1, 511; 3, 559

 $\beta$ -Oxycarbonsäuren, Reformatski-Synth. 1, 690—3; 2, 737, 801, 827 $\alpha$ -Thioketocarbonsäuren, Aufbau um 2 C-Atome 3, 662

— durch oxydativen Abbau von Seitenketten 1, 241; 2, 285

— spezielle m. an. W. s.

 $\alpha, \beta$ -Aethylenaldehyde

Aminoaldehyde

Diarylacroleine

p-Dimethylaminobenzaldehyd

2-Formylpyrrole

 $\alpha$ -Ketoaldehyde

o-Nitrobenzaldehyde

Pyrazol-o-dialdehyde

Triazol-o-dialdehyde

*Aldehydgruppe*, Einführung in ar.

Kerne 1, 612, 616/7, 621; 2, 689, 694, 702/3, 714; 3, 668, 670, 696

 $\beta$ -Aldehydocarbonsäuren 2, 641*o*-Aldehydocarbonsäuren

— aus

2-Halogenphtaliden 3, 154

Phtaliden 3, 154

*Alder* s. a. Diensynthesen*-Rickert-Synthese* 3, 704*Aldole*

— Ausg. f.

Ketone 1, 718

*Aldonsäurehydrazide* 2, 321*Aldonsäuren*

— aus

Kohlehydraten 2, 321

*Aldoxime* s. Oxime*Alicyclische Verbindungen* s. Isocyclen*Alkalijodide* (s. a. Kalium-, Natriumjodid) 3, 386/7*Alkalisalze* (s. a. bei den einzelnen Elementen) Het*Alkaloid-thiosulfonsäuren* 2, 539*Alkoholate als Hilfsstoffe* (s. a. im systematischen Teil) 3, 235*Alkohole*

— aus

Aldehyden (prim. Alkohole) 2, 55, 75; 3, 32, 34/5, 52

— (sek. Alkohole) 2, 599; 3, 550, 560

Alkylcarbonaten (tert. Alkohole) 3, 551a

Aminen 2, 218

Carbonsäureanhydriden 3, 52

Carbonsäurechloriden 3, 52

Carbonsäureestern durch Reduktion (prim. Alkohole) 1, 64, 75; 2, 89/90; 3, 49/50, 52

— durch Synthese (tert. Alkohole) 1, 682, 752/3; 2, 800; 3, 562/3, 733

— durch Verseifung HO  $\nmid$  C

Carbonsäuren durch Reduktion (prim. Alkohole) 1, 63; 3, 51

— durch Synthese (tert. Alkohole) 3, 561

*(Alkohole aus)*

- Halogeniden, Aufbau um 2 C-Atome 1, 673—6; 2, 733
- Ketonen (sek. Alkohole)  $\text{HC}\downarrow\text{OC}$ 
  - (stereoisomere Alkohole) 2, 62
  - (tert. Alkohole) 2, 585, 600, 664, 709; 3, 551, 563
- Oxidverbindungen 2, 59, 66, 584; 3, 122, 133, 550
- Peroxyden 1, 15/6
- Schwefelsäureestern 1, 122
- Thiolsäureestern 2, 101, 115
- Ausg. f.
- Aldehyde (prim. Alkohole)  $\text{OC}\uparrow\text{H}$
- Carbonsäuren 2, 185, 189; 3, 147, 153
  - , Aufbau um 1 C-Atom 2, 726
- Chlormethyläther 3, 172
- Halogenide  $\text{HalC}\uparrow\text{O}$
- Ketone (sek. Alkohole)  $\text{OC}\uparrow\text{H}$
- Salpetrigsäureester 3, 97, 100
- Schwefelsäureester 1, 122, 2, 133
- Urethane 1, 247; 3, 124/5, 368
- Derivate (s. a. Acylierung)
- Allophanate 2, 140
- Dinitrophenylurethane 1, 247
- Trityläther 1, 212/3, 216; 2, 249/50; 3, 212
- spezielle m. an. W. s. (a. unter Oxy...)
- Acetylenalkohole
- Acetylglykole
- Aethanolamide
- Aethylalkohole,  $\beta$ -subst.
- Aminoalkohole
- $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäureester
- $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren
- Aryloxymalonsäureester
- Carbonsäure-methylolamide
- Cyanhydrine
- Diarylcarbinole
- Glycerine
- Glykole
- Halogenhydrine
- Kohlehydrate
- Nitroalkohole
- $\alpha$ -Piperidylcarbinole
- Polyalkohole
- Ringalkohole, stereoisomere
- Sulfidalkohole
- Vinylalkohole
- $\beta$ -Alkoxyacetale
- aus
  - $\alpha, \beta$ -Aethylenaldehyden 3, 174
- 1,1-Alkoxychloride
- aus
  - Acetalen 2, 731
- Ausg. f.
- $\alpha, \beta$ -Dibromäther 2, 731

 *$\alpha$ -Alkoxyhalogenide*

- aus
  - Aethylenderivaten 3, 425
- Ausg. f.
- Aethylenderivate 1, 775; 2, 731
- , Grignard-Synthesen mit —
  - 1, 775; 2, 731, 821
- Alkoxyasilane
- aus
  - Halogensilanen 3, 107
- Alkylacyloine
- aus
  - Carbonsäureestern 3, 616
- Alkyläthylene s. Dialkyldiaryläthylene
- Alkylamine
- aus
  - Nitroverbindungen 3, 351
- 5-Alkylaminoacridine 2, 448/9
- 4-Alkylamino-antipyrine 1, 356
- chinazoline 3, 388
- chinoline 3, 385
- Alkylaminopyrimidine 2, 432, 453
- Alkylarylamine s. Arylalkylamine
- Alkyl-aryle 2, 711
- aus
  - Aminen, Diazokupplung 1, 613
- benzimidazole 1, 391
- benzole 1, 578, 700
- carbonate
- Ausg. f.
- Alkohole, tert. 3, 551a
- bei Alkylierungsreaktionen 1, 564, 635/6, 642, 646; 2, 711, 721
- chlorformate 3, 368
- chlorsilicate
- Ausg. f.
- Kieselsäureester 3, 110
- 3-Alkylchromone 1, 250
- $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -cyancarbonsäureester
- aus
  - $\alpha$ -Cyancarbonsäureestern 1, 646; 2, 722
- Alkylenoxyde s. Oxidverbindungen
- Alkyl-fluorsilicate 3, 233
- halogenide s. Halogenide
- hypochlorit als Hilfsstoff s. Hypohalogenite
- Alkylidenacetessigester
- aus
  - Aldehyden 1, 400, 571
- Alkylidencyanessigester s.  $\alpha, \beta$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäureester
- Alkylierung (s. a. einzelne Alkylverbindungen u. Austausch von Wasserstoff gegen Methyl)
- von
  - Aminen, ar. 2, 661



## (Alkylierung von)

- Chinonen 3, 701  
 Hydroperoxyden 1, 232  
 Isocyclen 1, 578, 700; 3, 643  
 Ketonen 2, 715/6, 723-5, 782; 3, 671  
 Malonestern  $CC\uparrow\uparrow Hal$ ; 1, 564, 2, 485, 695  
 Nitrilen 1, 656; 3, 680  
 Sulfonsäureamiden 2, 428, 459  
*N*-Alkylierung 3, 370  
 —, reduktive 3, 351  
 3-Alkylindole  
 — aus  
 Indolen 1, 565  
 Alkylisothiocyante 1, 401  
 $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -ketocarbonsäureester  
 — aus  
 $\beta$ -Ketocarbonsäureestern 1, 635-8; 2, 712/3, 717/8  
 Alkyl-naphtaline 1, 700  
 -nitrit als Hilfsstoff 2, 227; 3, 398, 409  
 -phenacylsulfide 1, 482  
 — Ausg. f.  
 Sulfidalkohole 1, 44  
 -phenole  
 — aus  
 Phenolketonen 1, 69  
 -sulfonsäureimide 1, 273  
*S*-Alkylthioharnstoffe s. Isothioharnstoffe  
 4-Alkylthiopyridiniumsalze  
 — aus  
 4-Thiopyridonen 3, 495  
 Alkylthiosulfate (Bunte-Salze)  
 — aus  
 Halogeniden 1, 487  
 — Ausg. f.  
 Disulfide 1, 487  
 Allophanate 2, 140  
 — aus  
 Urethanen 3, 276  
 Allyläther  
 — Ausg. f.  
 o-Allylphenole 2, 621  
 Allylalkohol  
 — Ausg. f.  
 Aminopropanole 1, 291  
 o-Allylphenole  
 — aus  
 Allyläthern 2, 621  
 Allylumlagerung 2, 626  
 Aluminium 2, 104  
 -Amalgam 1, 23, 42, 700, 756; 3, 34, 119  
 -Kupfer 1, 41  
 -Quecksilber-Paar 3, 501  
 -alkoholat 1, 43/4, 157; 2, 56—8, 286  
 -bromid 1, 234

- chlorid  $HO\uparrow\uparrow C$ ,  $CC\downarrow\downarrow OC$ ,  $CC\cap\downarrow OC$ ,  $CC\uparrow\uparrow O$ ,  $CC\uparrow\uparrow Hal$ ; 1, 427, 720; 2, 617, 754; 3, 235, 271, 437, 586, 757  
 -hydrid s. Lithium-aluminium-hydrid  
 -oxyd 1, 327/8, 467, 744; 2, 387, 841; 3, 538, 730—2  
 -oxyd-Chromoxyd 2, 619; 3, 708  
 -oxyd-Siliciumdioxyd 3, 78, 585  
 -oxyd-Vanadiumpentoxyd 3, 84  
 -phenolat zur Oxydation 1, 158  
 -salze 3, 100  
 -silicat 3, 138  
 Amalgam s. Aluminium-, Natrium-amid u. a.  
 Ameisensäure als Hilfsstoff 1, 8, 105, 751; 2, 780; 3, 189, 332  
 Amide s. Carbonsäure-, Sulfonsäureamide  
 Amidine  
 — aus  
 Carbonsäuren 3, 342  
 Halogeniden 2, 729  
 Iminoestern 2, 355/6  
 Nitrilen 1, 282; 2, 326/7, 729  
 Säureamiden 1, 351; 2, 357  
 — Ausg. f.  
 Pyrimidine 1, 314, 605; 2, 373-6, 381, 434; 3, 321  
 — spezielle s.  
 Formamidine  
 Sulfanilylamidine  
 Amine (s. a. ar., prim., sek., tert. Amine)  
 —, Acylierung  $NC\uparrow\uparrow O$ ; 1, 279; 2, 367, 430, 460  
 — aus  
 Acylaminen  $HN\uparrow\uparrow C$   
 Äthylenderivaten 1, 291; 2, 238/9; 3, 284/5  
 Azoverbindungen 1, 173, 398; 2, 411  
 Carbonsäureamiden durch Reduktion 1, 72; 2, 88, 102  
 —, Hofmann'scher Abbau  
 2, 475/6  
 Carbonsäure-aziden, Abbau um 1 C-Atom 1, 389; 3, 402, 408  
 -chloriden, Abbau um 1 C-Atom 3, 402  
 -hydraziden, Abbau um 1 C-Atom 3, 414  
 Carbonsäuren, Abbau um 1 C-Atom 1, 338/9, 390; 2, 466  
 Formamiden 3, 27  
 Harnstoffen 1, 33  
 Hydrazonen 3, 39  
 Hydroxamsäuren, Abbau um 1 C-Atom 2, 478

## (Amine aus)

- Hydroxylaminen 3, 285
- Isonitrosoverbindungen 1, 360
- Mercaptanen 3, 390
- Nitrilen 1, 51—4; 2, 68—70; 3, 37
- Nitrosoverbindungen 1, 360; 2, 39
- Nitroverbindungen HN  $\nabla$  O
- Oximen 1, 20; 2, 37, 47; 3, 20, 38
- Oxoverbindungen 1, 354—6, 634; 2, 388, 390, 394; 3, 301, 350
- Sulfonsäureamiden 1, 34
- p-Toluolsulfonsäureestern 2, 353
- Urethanen 1, 353, 2, 53, 138, 426, 443; 3, 25, 28, 189
- Ausg. f.
  - Acetylsulfanilylamine 1, 274/5; 2, 311, 313
  - Aethylenderivate 3, 746
  - Alkohole 2, 218
  - Alkylaryle 1, 613
  - Aminopropanole 1, 291
  - Aminosulfonsäuren 3, 507
  - Arsine 3, 539
  - Arylazophenole 2, 343
  - Azoverbindungen 1, 265, 295; 2, 302/3; 3, 250, 252
  - , symm. 3, 249
  - Carbonsäureamide 2, 190
  - Cyanamidoverbindungen 3, 383
  - Cyanguanidine 3, 278
  - Diazoverbindungen 3, 247
  - Fluoride 3, 478
  - Formamidine 3, 311/2
  - Guanidine 2, 324, 456; 3, 392, 396
  - N-Halogenamine 2, 306; 3, 260
  - Harnstoffe 2, 323, 409; 3, 267, 272
  - Hydrazine 1, 261; 2, 304
  - Hydrazone 3, 290
  - Isocyanate 1, 385
  - Isothiocyanate 1, 401, 464; 3, 389
  - Kohlenwasserstoffe HC  $\nabla$  N
  - Mercaptane 1, 717; 3, 517
  - Nitramine 3, 299, 605
  - Nitrosoverbindungen 3, 98
  - Phenole 2, 229
  - Sulfanilylamine 1, 276; 2, 311/2; 3, 262
  - Thioäther 3, 518
  - Thiocyanate 1, 470
  - Thioformamide 1, 398/9; 3, 393
  - Thioharnstoffe 1, 284, 363; 3, 530
  - Urethane 3, 372
- Derivate
  - Carbобензоxyderivate 1, 353; 2, 138, 426, 443; 3, 368
  - Diacylamine 2, 367
  - Phtaloylderivate 1, 332/3
  - Xenylcarbamate 2, 323
  - Uramidoderivate 2, 323, 409; 3, 746
- spezielle m. a. W. s.
  - Aethylenamine
  - $\alpha, \beta$ -Aethylen- $\beta$ -aminocarbon-säureester
  - Alkylamine (Alkylamino-)
  - Arylamine (Arylamino-)
  - Diamine
  - $\alpha$ -Halogenamine
  - Nitramine
  - Oxyaminocarbonsäuren
  - Taurinamide
- , ar.
- aus
  - Oximen, hydroaromatischen 2, 778
- , prim.
- — aus
  - Aldehyden 1, 353
  - Aminen, sek. 1, 75; 3, 26
  - , tert. 1, 37
  - Phtalimiden 2, 454, 651; 3, 23, 334, 363
- — Ausg. f.
  - Amine, tert. 1, 370; 2, 352, 429; 3, 318, 332, 366
  - , sek. s. dort
- , sek.
- — aus
  - Acetylderivaten 2, 330
  - Acylaminen 2, 465
  - Alkoholen 3, 353
  - Aminen, prim. 2, 408
  - — u. Aethern 1, 296
  - — u. Enoläthern 3, 300
  - — u. Halogeniden NC  $\nabla$  Hal
  - — u. Oxoverbindungen 1, 354 bis 356; 2, 386
  - — u. Phenolen 1, 341; 2, 407; 3, 343/4
  - , tert. 1, 35, 37; 3, 353
  - Carbonsäureamiden 1, 72; 2, 102
  - Kohlenwasserstoffen u. Nitrosoverbindungen 3, 305
  - Sulfonsäureamiden 2, 428, 459; 3, 21/2
  - Thioäthern 2, 455
- , tert.
  - — als Zwischenprodukte 1, 606; 2, 695, 697; 3, 665
- — aus
  - Aethern 2, 541
  - Aethylenderivaten 1, 291

(Amine, tert. aus)

Aminen, prim. 1, 370; 2, 352, 429;  
3, 318, 332, 366

—, sek. NC  $\nabla$  Hal: 1, 278, 294;  
2, 76, 692; 3, 332

Ammoniumsalzen, quartären 1,  
793; 3, 762

—, Ausg. f.

Amine, prim. 1, 37

$\alpha$ -Aminocarbonsäuren 3, 665

Ammoniumsalze, quartäre 1, 793

Nitrile

— — spezielle s.

Dialkylaminoacetonitrile

3-Dialkylaminopropionitrile

*m*-Amine

— aus

o-Halogeniden 3, 371

Aminoacridine

— aus

Nitroacridinen 1, 23

Aminoaldehyde

— aus

Nitrokohlenwasserstoffen 1, 162

Aminoalkohole

— aus

Aethylenderivaten 1, 292

$\alpha$ -Bromcarbonsäuren 1, 75

Cyanhydrinen 1, 54

Halogenhydrinen (N-subst.  
Aminoalkohole) 3, 362

Ketonen 1, 681

Oxidverbindungen 1, 277/8;  
2, 317—9

—, Methylierung 2, 437

*tert.- $\alpha$* -Aminoalkohole

— aus

$\alpha$ -Aminocarbonsäureestern 3, 563

— Ausg. f.

Desoxybenzoine 3, 598

Aminockylierung (s. a. Amino-  
methylierung) 3, 679

Aminocarbonsäureester s. a.  $\alpha,\beta$ -

Aethylen- $\beta$ -aminocarbonsäure-  
ester

$\alpha$ -Aminocarbonsäureester

— Ausg. f.

*tert.- $\alpha$* -Aminoalkohole 3, 563

Aminocarbonsäuren 3, 80

— aus ihren Salzen 3, 771

— Ausg. f.

Hydrazinocarbonsäuren 1, 261

Sulfonamidocarbonsäuren 1, 271

— spezielle s.

Asparaginsäuren, subst.

Oxyaminocarbonsäuren

$\alpha$ -Aminocarbonsäuren

— aus

Aminen, tert. 3, 665

$\alpha$ -Cyanurethanen 3, 189

Halogeniden, Aufbau um 2 C-

Atome 1, 644; 3, 674

Hydantoinen 1, 568; 2, 223

Oxoverbindungen, Aufbau um  
1 C-Atom 1, 568

—, Aufbau um 2 C-Atome 3, 610

— Ausg. f.

Acylaminoketone 3, 170

Diketopiperazine 1, 311

Oxazole 3, 170

—, Derivate 3, 374

*N*-Aminochinoline

— aus

Chinolen 1, 255

*N*-Nitrosochinolinen 1, 255

Aminodisulfide

— aus

Nitrodisulfiden 3, 14

Aminogruppen s. Amine u. Austausch

$\alpha$ -Aminoketone (s. a.  $\alpha$ -Amino-  
methylenketone)

— aus

Carbonsäurechloriden, Aufbau  
um 1 C-Atom 3, 334

$\alpha$ -Halogenketonen 3, 334

$\beta$ -Aminoketone (s. a. Aryl- $\beta$ -amino-  
ketone)

— aus

Ketonen 1, 599

*o*-Aminoketone 2, 45

$\alpha$ -Aminomethylenketone

— aus

$\alpha$ -Oxymethylenketonen 2, 725a

Aminomethylierung (s. a. Amino-  
alkylierung) 1, 599, 606; 2, 670;  
3, 605—8, 617, 654/5

$\alpha$ -Aminonitrile

— aus

Aldehyden, Aufbau um 1 C-Atom  
3, 609

Aminophenole

— Ausg. f.

Chinone 1, 173; 2, 300

Aminopropanole

— aus

Aminen u. Allylalkohol 1, 291

Aminosäuren s. Aminocarbonsäuren

Aminosulfonsäuren

— aus

Aminen 3, 507

Sulfaminsäuren 3, 504

Aminothiazole

— Ausg. f.

Thiazole 1, 92

Aminothioäther

— aus

Nitrothioäthern 3, 19

*Ammonium-chlorid* 1, 521; 2, 404; 3, 711  
*-fluorid* 3, 422  
*-formiat* 1, 329; 2, 388  
*-hydrogensulfit* 2, 395; 3, 395  
*-nitrat* 2, 394  
*-polysulfid*  $\text{OC} \begin{array}{c} \nearrow \\ \searrow \end{array} \text{HC}$ ; 3, 394  
*Ammoniumsalze* 2, 829/30  
 —, *quartäre* 2, 839; 3, 726, 746, 767/8  
 — aus  
   Aminen, prim. 2, 437  
   —, tert. 1, 793  
 — — *Ausg. f.*  
   Amine, tert. 1, 793; 3, 762  
 — — *spezielle s.*  
   Acridiniumsalze  
   Pyridiniumsalze  
*Ammoniumsulfid* 1, 19  
*Anhydropyridinsulfonsäure* als  
   Hilfsstoff 3, 508  
*Anhydrozucker* 2, 269, 273; 3, 167  
*Anile* s. Azomethine  
*Anilide* s. Carbonsäure-, Sulfonsäure-anilide  
*Anlagerung*  
 — an die Kohlenstoff - Doppelbindung (s. a. Aethylenderivate, *Ausg. f.*) von  
   Halogeniden 3, 586/7  
   Nitrylchlorid 1, 289  
   Thiochloriden 3, 497  
 — an die Kohlenstoff-Dreifachbindung (s. a. Acetylenderivate, *Ausg. f.*) 3, 500  
 — an die Kohlenstoff - Sauerstoff-Doppelbindung von Benzylcyanid 1, 517  
 — an Diene von  
   Schwefeldioxyd 1, 459, 713  
*Anthracene*  
 — *spezielle s.*  
   Anthrachinone  
   Anthrone  
   Oxyanthracene  
*Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäureester* 1, 738; 2, 806  
*Anthrachinone*  
 — *Ausg. f.*  
   Oxyanthracene, subst. 1, 509  
*Anthrachinonring* 2, 797  
*Anthrapyridone* 3, 720  
*Anthrazoline* 2, 471  
*Anthrone* 1, 743, 760; 2, 662  
*Antimontrifluorid* 1, 452; 3, 485--7  
*Antimonverbindungen, metallorganische* 3, 543  
*Arndt-Eistert'scher Aufbau* von Carbonsäuren  $\text{CC} \nabla \text{Hal.o.H.}$   
*Aromatische Verbindungen* s. Aryl-derivate, Isocyclen

## Arsenosoverbindungen

— aus  
   Arsonsäuren 3, 763  
*Arsenoverbindungen* 2, 572  
 — aus  
   Arsonsäuren 3, 532  
*Arsenpentoxyd* 3, 646  
*Arsenrichlorid* 3, 548  
*Arsine* 1, 504  
 — aus  
   Aminen 3, 539  
 — *spezielle s.*  
   Chlor-arsine  
   Cyan-  
   Fluor-  
   Mercapto-  
*spiro-Arsoniumsalze* 2, 582  
*Arsonsäuren*  
 — aus  
   Aminen 2, 577  
   Diazoniumborfluoriden 1, 501  
 — *Ausg. f.*  
   Arsenosoverbindungen  
   Arsenoverbindungen  
*Arylacetonitrile*  
 — *Ausg. f.*  
   Arylcarbonsäuren 1, 244  
*Aryläthylketone*  
 — aus  
   Aryl- $\beta$ -aminoketonen 2, 106  
 *$\beta$ -Arylalkylamine* 1, 76  
*Aryl-alkyle* s. Alkylaryle  
*-amine*  
 — *Ausg. f.*  
   Diaryle 1, 660—2, 699; 2, 701  
   Triazene 1, 607  
*- $\beta$ -aminoketone*  
 — *Ausg. f.*  
   Aryläthylketone 2, 106  
*-aminopyrimidine* 2, 453; 3, 469  
 — aus  
   Methylthiopyrimidinen 2, 455  
*-aminosulfonsäuren, Identifizierung* 2, 307  
*-arsonsäuren* s. Arsonsäuren  
*-azophenole*  
 — aus  
   Aminen 2, 343  
*-carbonsäuren* (s. a. Diphenylamin-carbonsäuren)  
 — aus  
   Arylacetonitrilen 1, 244  
*2-Arylchinoline*  
 — aus  
   Chinolinen 3, 599  
*Aryl-derivate* (s. a. Isocyclen, Heterocyclen, Kerne)  
 — *spezielle m. a. W. s.*  
   Acenaphtene  
   Aethylalkohole,  $\beta$ -arylsbst.



*(Arylderivate)*

- Alkylbenzole
- Alkylnaphtaline
- Bis-aryläthane
- Dialkyldiaryläthylene
- Diaryl-acenaphtenone
- acroleine
- carbinole
- Diaryle
- Diphenyläthanderivate
- o-Nitrobenzaldehyde
- Triarylmethane
- essigsäureester 1, 712
- glyoxylsäureester 1, 712
- Arylierung (s. a. Austausch von Wasserstoff)
- über Aether 3, 690
- $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäureester 1, 712
- $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren
- aus
- Aryloxymalonsäureestern 3, 567
- Oxomalonsäureestern 3, 567
- 2-Aryl-4-oxychinoline 3, 614
- Aryl-oxymalonsäureester
- aus
- Oxomalonsäureestern 3, 567
- Ausg. f.
- $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren 3, 567
- polyacylglykoside (s. a. p-Phenylazophenyl-polyacylglykoside) 3, 239
- Ascaridol als Hilfsstoff 3, 496
- Asparaginsäuren, subst. 1, 153
- Aufbau
- um 1 C-Atom
- Aldehyde aus Halogeniden 1, 683
- $\alpha$ -Amino-carbonsäuren aus Oxoverbindungen 1, 568; 3, 610
- ketone aus Carbonsäurechloriden 3, 334
- nitrile aus Aldehyden 3, 609
- Carbonsäureamide aus Carbonsäuren 1, 631; 2, 708
- Carbonsäuren aus Aldehyden 2, 654
- aus Carbonsäuren CC  $\nabla$  Hal. o. H.
- aus Halogeniden 1, 658, 685/6; 2, 726/7
- aus Kohlenwasserstoffen 1, 530; 3, 555
- $\beta$ -Ketocarbonsäuren aus Ketonen 1, 561, 784; 2, 646, 689, 827
- Methylketone aus Carbonsäuren 2, 690
- Nitrile aus Aldehyden 2, 752; 3, 662
- $\alpha$ -Oxyketone aus Carbonsäuren 1, 626
- um 2 C-Atome

- $\alpha, \beta$ -Aethylencarbonsäureester aus Oxoverbindungen 2, 737, 801
- $\alpha, \beta$ -Aethylencarbonsäuren aus Aldehyden 1, 400, 566, 569/70; 2, 657
- Alkohole aus Halogeniden 1, 673 bis 676; 2, 733
- $\alpha$ -Aminocarbonsäuren aus Aminen, tert. 3, 665
- aus Halogeniden 1, 644
- Carbonsäuren aus Halogeniden 1, 640/1; 2, 485, 719
- $\beta$ -Ketocarbonsäureester aus Carbonsäurechloriden 1, 649
- Lactone aus Oxidoverbindungen 3, 554
- $\beta$ -Oxycarbonsäureester aus Oxoverbindungen 1, 690—3; 2, 737, 827
- $\alpha$ -Thioketocarbonsäuren aus Aldehyden 3, 662
- Aufspaltung s. Spaltung, Ringöffnung
- Auramine 3, 569
- Austausch
- von Acetyl gegen
- Brom 2, 499/500
- Wasserstoff 2, 117; 3, 79
- von Alkoxy gegen
- Alkoxy 2, 278
- Halogen 2, 497/8, 501
- bei Silanen 3, 421
- von Alkylgruppen gegen
- Brom 3, 490
- von Alkylthiogruppen gegen
- Hydroxyl 2, 276
- Wasserstoff 2, 112—4
- von Aminogruppen gegen
- Acoxygruppen 2, 220
- Cyan 2, 705; 3, 666
- Halogen HalC  $\nabla$  N
- Hydroxyl 1, 191; 2, 218/9; 229, 233; 3, 183/4
- Nitrogruppen 1, 114; 2, 131, 524
- Sulphydril 1, 717; 3, 517/8
- Wasserstoff 1, 84—90, 92; 2, 103.
- von Brom gegen [105/6]
- Fluor 3, 483, 487
- Jod 1, 450
- von Carbalkoxygruppen gegen
- Wasserstoff 2, 160, 641, 648, 771
- von Chlor gegen
- Brom 3, 484
- Fluor 1, 452; 3, 481, 483, 485
- von Cyan gegen
- Wasserstoff 2, 118; 3, 75
- von Halogen gegen
- Acetonyl 3, 676
- Acoxygruppen 1, 211, 221; 2, 261; 3, 750
- Aldehydgruppen 1, 683; 3, 692



*(Austausch von Halogen gegen)*

- Alkoxy  $\text{OC} \nabla \nabla \text{Hal}$
- Aminogruppen  $\text{NC} \nabla \nabla \text{Hal}$
- Azidgruppen 1, 371
- Cyan 1, 657/8, 663—6, 772; 2, 726 bis 729; 3, 682/3, 687—9
- Hydroxyl 1, 205, 227; 2, 237; 3, 207, 218—20, 225, 227
- Methyl 1, 632
- Nitrogruppen 1, 372
- Oxymethyl 2, 732
- Sulphydril 1, 493—6; 3, 522
- Sulfonsäuregruppen 1, 485, 488/9; 3, 523
- Wasserstoff  $\text{HC} \nabla \nabla \text{Hal}$
- von Hydroxyl gegen
- Aminogruppen 1, 429; 2, 395; 3, 328
- Halogen  $\text{HalC} \nabla \nabla \text{O}$
- Sulfonsäuregruppen 1, 489
- Wasserstoff  $\text{HC} \nabla \nabla \text{O}$
- von Iminogruppen gegen
- Schwefel 3, 515
- von Mercaptogruppen gegen
- Wasserstoff 1, 103
- von Nitrogruppen gegen
- Hydroxyl 3, 201
- Methoxyl 3, 179, 600
- von Nitrosogruppen gegen
- Acetylgruppen 1, 292
- von Quecksilber gegen
- Halogen 1, 498/9; 2, 581
- von Sauerstoff gegen
- Schwefel im Ring 1, 467; 3, 513
- Selen im Ring 3, 538
- Stickstoff im Ring 1, 327; 2, 366, 387; 3, 302
- von Schwefel gegen
- Wasserstoff  $\text{HC} \nabla \nabla \text{S}$
- von Sulfamidgruppen gegen
- Wasserstoff 3, 71
- von Sulphydril gegen
- Hydroxyl 2, 275
- von Sulfonsäuregruppen gegen
- Aminogruppen 2, 458
- Halogen 2, 528, 581
- Hydroxyl 2, 268; 3, 229
- von Wasserstoff gegen
- Acyl 3, 626, 651
- Aethylen 3, 753
- Aldehydgruppen an ar. Kernen 1, 612, 616/7; 2, 689, 694, 702/3, 714; 3, 668, 670, 696
- Allylgruppen 1, 638
- Aminogruppen 2, 341, 491; 3, 288
- Brommethyl 3, 659
- Chloralkyl 3, 753
- Chlormethyl 1, 584, 593—8; 3, 640, 644/5, 653
- Cyan 3, 600

- Deuterium 2, 574
- Halogen  $\text{HalC} \nabla \nabla \text{H}$
- Hydroxyl 1, 130/1, 159, 192, 451; 2, 142—5, 173; 3, 113
- Methyl 1, 547, 592, 617, 643, 672; 2, 723—5a, 782
- Nitrogruppen  $\text{NC} \nabla \nabla \text{H}$  ( $\text{NC} \nabla \nabla \text{O}$ )
- Nitrosogruppen 2, 342, 344; 3, 294
- Oxymethyl 1, 510, 575; 2, 588
- Phenyl 1, 604; 2, 408, 700
- Sulphydril 1, 462
- Sulfonsäuregruppen 1, 460/1, 463; 2, 538, 540; 3, 506—8
- partieller, von Chlor gegen
- Wasserstoff 3, 64

*Aza-dipyrrromethine* 1, 329

- aus
- $\beta$ -Cyanketonen 2, 389

*-fluorene* 2, 477*-fluorenone*

## — Ausg. f.

## Diazaphenanthrene 2, 333

*-indole* 2, 772*-phenoxazine* 2, 407*-pyrene* 2, 675*Azide*

## — aus

## Hydrazinen 3, 248

*Azine*

## — aus

## Ketonen 1, 615

## — Ausg. f.

## Hydrazone 1, 615

*Azlactone* s. Oxazolone*Azlacton-Synthese* 2, 654*p-Azo-azomethine* 3, 304*Azomethine*

## — aus

## Aminen und Oxoverbindungen 2, 354, 400, 689

## Nitrosoverbindungen 1, 298

## — Ausg. f.

## Kohlenwasserstoffe 1, 91

## Phenylhydrazone 1, 357

*Azophenine* 2, 410*Azoverbindungen*

## — aus

## Aminen u. Nitrosoverbindungen 1, 265; 2, 302/3; 3, 252

## — u. Nitroverbindungen 3, 250

## Azoxyverbindungen 2, 845

## Chinonen u. asymm. Hydrazinen 2, 392

## Hydrazoverbindungen 2, 305; 3, 256

## Nitroverbindungen 1, 252; 3, 251

## — Ausg. f.

## Acylamine 2, 411

## Amine 1, 173, 398

## Azoxyverbindungen 2, 130

*(Azoverbindungen, Ausg. f.)*

Hydrazoverbindungen 1, 17—9  
— durch Kupplung 1, 295; 2, 371;  
3, 289

— spezielle s.

Aethylenazofarbstoffe

Arylazophenole

p-Azo-azomethine

o-Methylazoverbindungen

—, symm.

— aus

Aminen 3, 249

*Azoxyverbindungen*

— aus

Aminen u. Nitrosoverbindungen  
2, 302

Azoverbindungen 2, 130

Hydroxylaminen 3, 253

— Ausg. f.

Azoverbindungen 2, 845

*Azulene*

— aus

Indanonen 2, 612

*Barbier-Wieland'scher Abbau*

s. Wieland<sup>1</sup>

*Barbitursäurederivate* (s. a. Pyrimidinring) 1, 315, 325/6

*Bariumchlorid-Kohle* 3, 426

*Bariumhydroxyd* 1, 217, 458, 782; 2, 16/7, 50, 223, 273, 837, 840; 3, 81, 416, 610

*Bariummethylat* 1, 4/5; 3, 5

*Bariumoxyd* 1, 324

*Siliciumdioxid* 3, 727

*Bart'sche Reaktion* 1, 501; 2, 577

*Basen*

— aus

Basenhydrochloriden 2, 840

*Baudisch-Reaktion* 3, 298

*Bauxit* 1, 407

*Beckmann'sche Umlagerung* 1, 153, 783; 3, 82, 400

*Benzanthracene* 1, 780

*Benzanthrone, subst.* 1, 589

*Benzidin-Umlagerung* 2, 627

*Benzile*

— aus

Benzoinen 1, 156; 2, 622

Carbonsäurechloriden 1, 684

— Ausg. f.

Benzilsäuren 2, 622

*Benzilsäuren*

— aus

Benzoinen über Benzile 2, 622

*Benzimidazole* (s. a. Alkylbenzimidazole)

— als Derivate von Zuckern 1, 340

—, N-subst. 3, 379

*Benzofurane*

— aus

Cumarinen 3, 3

*Benzoine*

— aus

Aldehyden 1, 513; 2, 597; 3, 557

— Ausg. f.

Benzile 2, 622

*Benzoisofurane*

— aus

Indanonen 3, 145

*Benzolringsystem* (s. a. Arylderivate, Cyclohexadiene, Cyclohexane, Hydrobenzolring) 2, 648; 3, 577, 633

— aus

Cyclonen 3, 578

*Benzopersäure* 2, 129, 164; 3, 450

*Benzophenarsazine* 3, 548

*Benzophenon* als Hilfsstoff 2, 127

*Benzopyryliumsalze* 1, 603

*Benzothiophene* s. Thianaphtene

*Benzoylbenzoessäureester* 2, 743

*Benzoylchlorid* als Hilfsstoff 2, 508

*Benzoylfluorid* als Hilfsstoff 3, 463

*Benzoylierung* s. Acylierung

*Benzoylperoxyd* als Hilfsstoff 2, 173; 3, 427, 442

*Benzylcyanid*

— Ausg. f.

Diphenyl-bernsteinsäure-mono-nitril 1, 517

Phenylcyanocarbonsäureester 1, 647

*Benzylthiuroniumsalze*

s. Thiuroniumsalze

*Bernsteinsäurederivate*

— aus

$\alpha, \beta$ -Aethylen- $\alpha$ -cyanocarbonsäureestern 3, 583

Benzylcyanid 1, 517

*Berylliumsulfat*, wasserfreies 1, 742

*Bi-* s. a. Di-

*Bicyclooctan-Ringsystem* 1, 528

*Biguanide* 2, 325

— aus

Cyanguanidinen 3, 270

*Biosen*

— aus

Monosen 3, 161, 203

*Bisaryläthane* 1, 588

*Bisulfit* s. Sulfit

*Biurete*, subst.

— aus

Uretdionen 1, 283

*Blaise-Guérin*, Abbau von Carbonsäuren 1, 249

*Blaise'sche Reaktion* 3, 574

*Bleioxyde* 1, 130, 534; 2, 305, 761

*Bleitetraacetat* 1, 130, 159, 534; 2, 142/3

- Borfluorid* 1, 177, 578/9; 2, 202; 3, 118, 593  
*Borsäure* 1, 621; 2, 828; 3, 83, 667  
*Borsäureanhydrid* 2, 775  
*Borsäureester* 3, 159  
*Borsche* s. Pfitzinger  
*Bouveault-Blanc-Reduktion* 1, 64; 2, 89/90; 3, 49/50  
*Brasane* 3, 686  
*Brenztraubensäuren*, subst.  
     s.  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren  
*Brom als Hilfsstoff* 1, 35, 119/20, 465; 2, 293, 321, 569; 3, 120, 480  
 *$\alpha$ -Bromacetale*  
     — Ausg. f.  
         Ketenacetale 3, 749  
*Bromacetamid* 1, 405; 2, 487  
 *$\alpha$ -Bromacetylverbindungen*  
     s.  $\alpha$ -Halogenketone  
*Bromat* 2, 622  
*p-Brombenzylthiuroniumsalze* 1, 791  
 *$\alpha$ -Bromcarbonsäuren*  
     — aus  
         Carbonsäuren 1, 416, 451  
     — Ausg. f.  
          $\alpha$ -Aminoalkohole 1, 75  
          $\alpha$ -Jodcarbonsäuren 1, 451  
         Mercaptocarbonsäuren 1, 496  
*Bromcyan* 3, 357, 383  
*Bromide* s. Halogenide, Austausch  
*Bromieren* s. Austausch von Wasserstoff gegen Halogen  
*Bromjod* 3, 444  
*Brommalonitril* 3, 684  
*Brommethylierung* 3, 659  
 *$\alpha$ -Brommethylketone*  
     — Ausg. f.  
          $\alpha,\beta$ -Äthylencarbonsäuren 2, 494  
*Bromphtalimid als Hilfsstoff* 3, 438  
*5-Brompyrrol-2-carbonsäuren*  
     — Ausg. f.  
          $\alpha$ -Oxypyrrole 1, 227  
 *$\omega$ -Bromstyrole*  
     — Ausg. f.  
         Acetylenalkohole 1, 719  
*N-Bromsuccinimid als Hilfsstoff* 2, 491  
     —, Bromierungen 1, 413; 2, 491/2  
     —, Einführung von Doppelbindungen OC  $\uparrow$  H  
*Bucherer-Reaktion* 1, 341; 2, 229, 395; 3, 343  
*Bunte-Salze* s. Alkylthiosulfate  
  
*Cadmium* 2, 740; 3, 694  
*Cadmiumcarbonat* 2, 274  
*Calcium-carbonat* 2, 343; 3, 149, 220  
*-chlorid* 1, 518; 2, 149  
*-hydroxyd* 1, 33  
  
*-oxyd* 1, 575  
*Cannizzaro-Reaktion* 3, 33  
*Carbäthoxylgruppe*, Abspaltung 2, 15  
*Carbäthoxylierung* 2, 253  
*Carbalkoxylactone* 3, 615  
*Carbamate*, Carbaminsäureester  
     s. Urethane  
*Carbamylfluoride* 2, 482  
*Carbazole*  
     — aus  
         Triazolen 1, 614  
*Carbeniumsalze* s. Tetraaryl-divinylen-carbeniumsalze  
*Carbobenzoxyderivate* von Aminen  
     2, 443; 3, 368  
     —, Spaltung 1, 353; 2, 138, 426, 443; 3, 25  
*Carbonate* s. Kohlensäureester  
*Carbonat-Ion* als Hilfsstoff 2, 393  
*Carbonsäureamide* (s. a. Acylamine)  
     — aus  
          $\alpha,\beta$ -Äthylencarbonsäuren 3, 401  
         Aldoximen 3, 142  
         Aminen 2, 190  
*Carbonsäureaziden* (subst. Amide)  
     1, 359  
     -chloriden 2, 405/6, 418/9, 424 bis 426; 3, 364  
     -estern 1, 306/7; 2, 359—61; 3, 722  
     -hydraziden (subst. Amide) 1, 359  
     -imiden 2, 322  
*Carbonsäuren* 1, 303—5, 352; 2, 393, 405/6; 3, 337, 339, 352, 460  
     —, Aufbau um 1 C-Atom 1, 631; 2, 708  
     — u. Harnstoffen 2, 461  
*Diazoketonen* 1, 631; 2, 216, 708  
*Iminoestern* 3, 127  
*Ketonen* 1, 362  
 *$\gamma$ -Lactonen* (subst. Amide) 2, 320  
*Mercaptanen* 3, 394  
*Methylketonen* 1, 151/2; 2, 180/a  
*Nitrilen* 1, 135; 3, 126/7  
     — (sek. Amide) 1, 280  
     — (subst. Amide) 3, 275  
*Nitrosoverbindungen* 1, 298  
*Phenylketonen* 2, 463, 725  
     — Ausg. f.  
         Aldehyde 1, 72  
         Amidine 1, 351  
         Amine 1, 72; 2, 88, 102  
         —, Hofmann'scher Abbau 2, 475 bis 476  
         Carbonsäureimide 2, 123  
         Carbonsäuremethyloamide 3, 657  
         Carbonsäuren 2, 216, 725; 3, 188, 192  
         Nitrile 1, 394/5; 2, 472; 3, 405—7  
         Urethane 2, 337



*(Carbonsäureamide)*

— spezielle s.

Aethanolamide

Barbitursäuren

Carbonsäureanilide

Carbonsäuremethyllolamide

 $\alpha$ -Cyancarbonsäureamide

Lactame

Oxycarbonsäureamide

Peptide

—, Substitution über Carbonsäuremethyllolamide 3, 657

*Carbonsäureanhydride*

— aus

Carbonsäuren 1, 178, 645; 2, 254, 295, 518

— Ausg. f.

Alkohole 3, 52

Carbonsäurechloride 1, 423/4

Dicarbonsäuren, Aufbau um 2 C-Atome 1, 650

Enollactone 1, 650/1

Ketocarbonsäuren 1, 519, 697; 2, 601, 740; 3, 566

Ketone 2, 640, 734; 3, 566

*Carbonsäureanilide* (s. a.  $\beta$ -Ketocarbonsäureanilide)

— aus

Carbonsäurechloriden 2, 122, 423

Carbonsäuren 2, 122; 3, 330

— Ausg. f.

Aldehyde 2, 122

*Carbonsäureazide*

— aus

Carbonsäurechloriden 3, 378, 402

Carbonsäurehydraziden 1, 260, [359]

— Ausg. f.

Acylamine 3, 408

Amine 3, 402, 408

Carbonsäureamide 1, 359

Harnstoffe 1, 388

Isocyanate 3, 286, 378

Triazol-o-dialdehyde 1, 290

Urethane 1, 247, 358, 389

*Carbonsäurechloride*

— aus

Carbonsäureanhydriden 1, 423/4

Carbonsäuren HalC  $\nabla$  O

— Ausg. f.

Acylcyanide 3, 689

Acylperoxyde 3, 206

Aldehyde 1, 99—102

Alkohole 2, 101; 3, 52

Amine, Abbau um 1 C-Atom 3, 402

Benzile 1, 684

Carbonsäure-amide 2, 405/6, 418/9, 424—6; 3, 364

-azide 3, 378, 402

-ester 1, 203/4; 2, 277

 $\beta$ -Chlorthiolsäureester 3, 494 $\alpha$ -Diazoketone CC  $\nabla$  Hal. o. H. $\alpha$ -Halogenketone 1, 623—5; 2, 521; 3, 334

Hydroxamsäuren 2, 478

Isocyanate, Abbau um 1 C-Atom 3, 378

 $\beta$ -Ketocarbonsäureester 1, 649; 3, 703Ketone CC  $\nabla$  HalAlCl<sub>3</sub> 2, 735/6, 738, 751; 3, 649

Thiolsäureester 2, 101

Thiolsäuren 1, 491

Aethylencarbonsäurechloride

Alkylchlorformate

Carbonsäureester-chloride

*Carbonsäurederivate* (s. a. Bernstein-säurederivate)

—, partielle u. gemischte 2, 147; 3, 114

*Carbonsäureester* (s. a. Acylierung, Carbonsäuren)

— aus

Carbonsäurechloriden 1, 203/4; 2, 277

Carbonsäuren OC  $\nabla$  O; 1, 186/7, 203/4; 2, 214/5, 238, 259, 270; 3, 177 $\alpha$ -Diazoketonen 1, 190; 2, 771 $\alpha$ -Ketocarbonsäureestern 1, 561, 784/5; 2, 828

Nitrilen 3, 196a, 200

— Ausg. f.

Aethylenderivate 1, 736, 741; 2, 768, 804—6

Alkohole, prim., durch Reduktion 1, 64, 75; 2, 89/90; 3, 49/50, 52

—, tert., durch Synthese 1, 682, 752/3; 2, 800; 3, 562/3, 733

Barbitursäuren 1, 315, 325/6

Carbonsäure-amide 1, 306/7; 2, 359—61, 405/6, 418/9, 424—6; 3, 722

-hydrazide 1, 110, 308; 2, 365; 3, Glycerine 2, 586 [317]

 $\beta$ -Ketocarbonsäureester 1, 558 bis 560; 2, 771; 3, 621, 625, 721 $\alpha$ -Ketocarbonsäuren u. -ester s. Oxalestersynthese $\alpha$ -Oxyketone 2, 586 $\alpha$ -Oxymethylencarbonsäureester 2, 641; 3, 245

— spezielle s.

Acetobromzucker

Acetoxyverbindungen

 $\alpha$ , $\beta$ -Aethylencarbonsäureester

Alkylchlorformate

Aminocarbonsäureester

Arylessigsäureester

- (*Carbonsäureester*, spez. s.)  
 Carbonate  
 Cyancarbonsäureester  
 Ketocarbonsäureester  
 Lactone  
 Malonsäuremonoester, subst.  
 Methoxycarbonsäureester  
 Oxycarbonsäureester  
 —, Verseifung  $\text{HO} \nabla \text{C}$   
 —,  $\alpha$ -subst.  
 — — aus  
   Ketenacetalen 3, 575  
*Carbonsäureester-chloride*  
 — Ausg. f.  
   Ketocarbonsäureester 1, 712  
*Carbonsäurefluoride* 3, 456, 463  
*Carbonsäurehalogenide* s. Carbon-  
   säure-chloride, -fluoride  
*Carbonsäurehydrazide*  
 — aus  
   Carbonsäureestern 1, 110, 308;  
   2, 365; 3, 317  
 — Ausg. f.  
   Aldehyde 1, 109/10  
   Amine 3, 414  
   Carbonsäureamide, subst. 1, 359  
   Carbonsäureazide 1, 260, 359  
 —, *symm.* 1, 266  
*Carbonsäureimide* (s. a. Glutarsäure-  
   imide) 2, 363/4  
 — aus  
   Carbonsäureamiden 2, 123  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäureamide 2, 322  
*Carbonsäure-methylol-cimide*  
 — aus  
   Carbonsäureamiden 3, 657  
*Carbonsäuren* (s. a. Carbonsäure-  
   ester)  
 — aus  
   Acetonitrilen, subst., Abbau um  
   1 C-Atom 1, 244  
   Aethylenderivat OC  $\nabla \text{C}$   
   Aldehyden 1, 128/9; 2, 141, 321;  
   3, 112  
   —, Aufbau um 1 C-Atom 2, 654  
   Alkoholen 2, 185, 189; 3, 147, 153  
   —, Aufbau um 1 C-Atom 2, 726  
    $\alpha$ -Bromketonen, Abbau um 1 C-  
   Atom 1, 789; 2, 833  
   Carbonsäureamiden 2, 216, 725;  
   3, 188, 192  
   Carbonsäureestern  $\text{HO} \nabla \text{C}$   
   Carbonsäuren, Abbau um 1 C-  
   Atom 1, 752  
   —, Aufbau um 1 C-Atom  
    $\text{CC} \nabla \text{Hal. o. H.}$   
   Carbonsäurethioamiden 2, 181; 3,  
   141  
    $\alpha$ -Cyancarbonsäureamiden 3, 631  
    $\alpha$ -Diazoketonen 1, 627—30; 2,  
   216, 771  
   Diazooxyden 2, 235  
   Endocarbonylverbindungen 3,  
   129  
   Halogeniden 3, 155, 723  
   —, Aufbau um 1 C-Atom 1, 658,  
   685/6; 2, 726/7; 3, 693  
   —, — — 2 C-Atome, Malonester-  
   synthese 1, 564, 635, 639-44;  
   2, 485, 711, 719-21  
    $\alpha$ -Ketoaldehyden 2, 297  
    $\alpha$ -Ketocarbonsäuren 1, 754/5; 2,  
   827/8  
   Kohlenwasserstoffen, Aufbau um  
   1 C-Atom 1, 530; 3, 555  
   — durch Oxydation 1, 169—72;  
   2, 519; 3, 96, 152, 155/6  
   Methylketonen 1, 151, 243; 2,  
   181; 3, 141  
   —, Abbau um 1 C-Atom 1, 237/8,  
   243; 3, 236/7  
   Nitrilen  $\text{OC} \nabla \text{N}$   
 — Ausg. f.  
   Aethylenderivate, Grignard-Syn-  
   these 2, 800; 3, 733  
   Aldehyde 1, 100, 105, 109/10; 2,  
   122; 3, 83  
   Alkohole, Reduktion 1, 63; 3, 51  
   —, Synthese 3, 561  
   Amine, Abbau 1, 338/9, 389/90; 2,  
   466  
    $\alpha$ -Bromcarbonensäuren 1, 416, 451  
   Carbonsäure-amide 1, 303-5, 352;  
   2, 393, 405/6; 3, 337, 339, 352,  
   460  
   -anhydride 1, 178, 645; 2, 254,  
   295, 518  
   -anilide 2, 122; 3, 330  
   -chloride  $\text{HalC} \nabla \text{O}$   
   Carbonsäuren, Abbau 1, 752  
   —, Aufbau  $\text{CC} \nabla \text{Hal. o. H.}$   
   Halogenide, Abbau um 1 C-Atom  
   1, 453/4; 3, 489  
   Ketone 1, 580  
   — über Carbonsäurechloride  
    $\text{CC} \nabla \text{Hal. Al Cl}_3$ ; 1, 695/6; 2,  
   690/1  
   Methylketone, Aufbau um 1 C-  
   Atom 2, 690  
    $\alpha$ -Oxycarbonensäuren 1, 451  
    $\alpha$ -Oxyketone, Aufbau um 1 C-  
   Atom 1, 626  
 —, Derivate:  
   p-Brombenzylthiuroniumsalze 1,  
   791  
   Diamine, N,N'-diacylierte 2, 441  
 — spezielle s.  
   Acetylen-carbonsäuren  
   Aethylen-



## (Carbonsäuren, spez.)

- Aldehydo-
- Amino-
- Aryl-
- $\alpha$ -Brom-
- 5-Brompyrrol-2-
- o-Carboxyphenylacetonitrile
- Carboxysulfanilylamine
- $\alpha$ -Cyancarbonsäuren
- $\beta,\beta$ -Dialkylbuttersäuren
- Di-carbonsäuren
- $\alpha$ -Halogen-
- Hydrazino-
- $\alpha$ -Jod-
- Keto-
- Malonsäuremonoester, subst.
- Mercaptocarbonsäuren
- Methoxyacrylsäuren
- Oxy-carbonsäuren
- Sulfonamino-
- $\alpha$ -Thioketo-
- , verzweigte 2, 725
- Carbonsäurethioamide
- aus
- Methylketonen 2, 181; 3, 141
- Nitrilen 2, 534/5
- Ausg. f.
- Carbonsäuren 2, 181; 3, 141
- Carbonylverbindungen s. Oxoverbindungen
- Carbostyrile 3, 113, 225/6
- Carboxyaldehyde s. Aldehydocarbonsäuren
- o-Carboxyphenylacetonitrile
- aus
- Phtaliden 3, 558
- Caro'sche Säure s. Sulfopersäure
- Chalkone 1, 550—3
- Ausg. f.
- Flavanone 1, 150, 552/3; 3, 140
- Chapman'sche Umlagerung von
- Iminoestern 2, 823
- Chinaldine, Substituentenaustausch
- 1, 201, 382
- Chinazolinring (s. a. Alkylamino-chinazoline)
- aus
- Indolring 1, 293; 3, 282
- 4-Chinazolone 3, 316, 341, 355
- Chinolin als Hilfsstoff 2, 443
- Chinoline
- Ausg. f.
- N-Aminochinoline 1, 255
- 2-Arylchinoline 3, 599
- 1,2-Dihydrochinoline, 2-subst. 3,
- N-Nitrosochinoline 1, 255 [568]
- spezielle s.
- 4-Alkylamino-chinoline
- N-Amino-
- 2-Aryl-

2-Aryl-4-oxy-  
Carbostyrile  
Chinaldine  
Lepidine  
N-Nitrosochinoline

Chinoline, 1,2-Dihydro-, 2-subst.

— aus

Chinolinen 3, 568

Chinolinphosphat als Hilfsstoff 3, 421

Chinolinring

— aus

$\alpha,\beta$ -Aethylenaminen 3, 713, 715

Aminen nach Döbner-Miller 3, 571

— nach Skraub 1, 590; 2, 676; 3, 646, 648

o-Aminoaldehyden 1, 400, 572; 2, 651, 686

o-Aminocarbonsäureestern 3, 614

Aniliden 3, 722

— nach Knorr 3, 740—3

Azomethinen 1, 609—11, 620, 763

— nach Conrad-Limpach 3, 613, 714

Isatinen 1, 555; 2, 602—4, 761; 3, 570/1

o-Nitroaldehyden 2, 649

—, bz-Tetrahydro- 2, 650

—, 1,2,3,4-Tetrahydro- 2, 470

Chinolone s. Carbostyrile

Chinonchlorimide

— aus

p-Nitrophenolen 1, 267

Chinone

—, Alkylierung 3, 701

— aus

Aminophenolen 1, 173; 2, 300

Hydrochinonen 1, 161; 3, 241

Kohlenwasserstoffen 1, 168; 3, 146, 151

Phenolen 1, 173

— Ausg. f.

Aether 3, 119

Azoverbindungen 2, 392

Dioxyarylthioverbindungen 3, 493

Kohlenwasserstoffe 1, 66, 71; 2, 93

Sulfone 2, 533, 542

— spezielle s.

Dioxychinone

Oxynaphtochinone

Chinonmonimine s. Indophenole

Chinoxaline als Derivate von Kohlehydraten 1, 386

Chinoxalinring (s. a. Pyrazinring) 1, 350; 2, 378

Chlor als Hilfsstoff 1, 115, 172, 463/4; 3, 418—20

- Chloracetylene*, subst. .  
 — aus  
   Dichloracetylen 1, 667  
*Chloracridine* 2, 790—2; 3, 737  
 — Ausg. f.  
   Acridine 3, 69  
*Chloral-Kondensation* 2, 677; 3, 604, 650  
*Chloralkylierung* (s. a. Chlormethylierung) 3, 753  
*ω-Chlorallylverbindungen* 1, 702  
*Chloramin-T* (s. a. Dichloramin-T) 2, 531  
*Chloranil* als Hilfsstoff CC  $\uparrow$  H  
*Chlorarsine*  
 — Ausg. f.  
   Fluorarsine 3, 422  
*γ-Chlorcrotylverbindungen*  
 — Ausg. f.  
   Methylketone 1, 225  
*Chloressigsäure* als Hilfsstoff 2, 275  
*Chloride* s. Halogenide, Austausch  
*Chlorierung* s. Austausch von Wasserstoff gegen Halogen  
*Chlorimide* s. Chinonchlorimide  
*Chlorjod* 1, 419; 2, 493; 3, 443  
*Chlormethyläther*  
 — aus  
   Alkoholen 3, 172  
*Chlormethylierung* 1, 584, 593—8; 3, 640, 644/5, 653  
*Chlorschwefel* 1, 462; 2, 632  
*Chlorsulfonsäure* 1, 287; 3, 650  
*β-Chlorthiolsäureester*  
 — aus  
   Carbonsäurechloriden 3, 494  
*Choline*, Acetylierung 2, 197  
*Chromanring* 1, 678, 698  
*Chromatographie*  
 —, Spaltung von  
   Molekülverbindungen 2, 841  
   Razematen 2, 842  
*Chromit-Katalysator* s. bei Kupfer u. Aluminium  
*Chromonring* 1, 546, 552/3; 2, 642, 769  
 —, s. a.  
   3-Alkylchromone  
   Benzopyryliumsalze  
   Flavone (2-Phenylchromone)  
*Chromoxyd-Aluminiumoxyd* 3, 708  
*Chromoxyd-Kobalhydrat-Calciumcarbonat* 3, 149  
*Chromsäure*, Chromtrioxyd OC  $\uparrow$  H, OC  $\uparrow$  C; 2, 289—92; 3, 69, 96, 510, 733, 761  
*Chrysene* 1, 720  
*Cinnoline* (s. a. 4-Oxycinnoline) 1, 322  
*Cinnolinoxyde* 2, 340  
*Cinnolinringöffnung*, reduktive 2, 36  
*Claisen* s. Darzens, Perkin  
*-Umlagerung* 2, 621  
*Clemmensen-Reduktion* HC  $\uparrow$  O  
*Conrad-Limpach'sche Chinolinring-Synthese* 3, 613, 714  
*Copyrinring* 2, 403  
*Cumarano-cumarane* 3, 242  
*Cumaranring* 1, 698; 2, 607  
*Cumarine*  
 — Ausg. f.  
   Benzofurane 3, 3  
*Cumarinring* 1, 591; 2, 635, 673, 682; 3, 641  
*-Öffnung* 1, 104; 3, 123  
*Curtius'scher Abbau* 1, 338/9, 358, 389/90; 2, 427, 466; 3, 402, 408/9, 414  
*Cyanäthyläther*  
 — aus  
   Phenolen 2, 157  
*Cyanäthylierung* 3, 581  
*Cyanamid*  
 — Ausg. f.  
   Chinazoline 1, 288  
   Guanidine 2, 324  
*Cyanamidverbindungen*  
 — aus  
   Aminen 3, 383  
   Isothioharnstoffen 3, 396  
 — Ausg. f.  
   Guanidine 3, 396  
*α-Cyancarbonsäureamide*  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäuren 3, 631  
*Cyancarbonsäureester*  
 — spezielle s.  
   Aethylen-α-cyancarbonsäureester  
   α-Alkyl-α-cyancarbonsäureester  
   Dialkylvinyl-alkylcyanessigester  
   Phenylcyancarbonsäureester  
*α-Cyancarbonsäureester*  
 — aus  
   Nitrilen 1, 563; 3, 623  
 — Ausg. f.  
   α-Alkyl-α-cyancarbonsäureester 1, 646; 2, 722  
*Cyanguanidine*  
 — aus  
   Aminen 3, 278  
 — Ausg. f.  
   Biguanide 3, 270  
*Cyanhydrine*  
 — aus  
   Oxidverbindungen 3, 566  
   Oxoverbindungen 1, 520/1; 2, 595; 3, 553, 556  
 — Ausg. f.  
   α-Aminoalkohole 1, 54  
   Hydantoine 1, 309

*Cyanide* s. Nitrile, Austausch  
*Cyanine* (s. a. Trimethincyanine) 1, 582/3, 619, 714; 2, 696, 698, 753  
 — aus  
   Nitrosoverbindungen 2, 383  
*Cyanketone*  
 — Ausg. f.  
   Azadipyrromethine 2, 389  
*α-Cyanketone*  
 — aus  
   Nitrilen 2, 645, 652; 3, 623  
*Cyansulfonylchloride*  
 — aus  
   Sulfonylaminocarbonsäuren 2, 480  
*α-Cyanurethane*  
 — Ausg. f.  
   α-Aminocarbonsäuren 3, 189  
*Cyclische Aether* s. Aether  
*Cyclisierung* s. Ringschluß  
*Cyclo-* s. a. Ring-  
*Cyclo-alkanonringöffnung* 3, 281  
*-butanone* 1, 769  
*-hexadiene* 2, 819  
 — aus  
   Cyclopentadienonen 3, 579  
*-hexane* 1, 713  
*-hexanone* 2, 720  
*-hexenone* 3, 738  
*-hexylbenzole* 2, 678  
*-hydrazide* 1, 310  
*Cyclone*  
 — Ausg. f.  
   Benzolderivate 3, 578  
*Cyclo-pentadienone* 3, 618  
 — Ausg. f.  
   Cyclohexadiene 3, 579  
*-pentanring*  
 — aus  
   Dicarbonsäureestern 1, 560  
 — Ausg. f.  
   Pyridinring 2, 333  
*-pentantrione*  
 — aus  
   β-Keto-γ-enollactonen 3, 594  
*-pentene*  
 — aus  
   Halogeniden 3, 757  
*-pentenonaphthaline* 2, 777  
*-pentenophenanthren-Synthese* 2, 653  
*-pentenring* 1, 554; 3, 157  
*-propanring* (s. a. Tetracyanocyclopropane)  
 — aus  
   Aethylenderivat 2, 615  
   Diazoverbindungen 3, 664  
   Dihalogeniden 3, 756

*Darzens-Claisen-Reaktion* 1, 634; 3, 681

*Decarboxylierung* HC  $\uparrow$  C; 2, 160, 648, 771; 3, 81  
*Dehydratisierung*  
 — von  
   Alkoholen CC  $\uparrow$  O  
   Carbonsäureamiden zu Nitrilen 1, 394/5; 2, 472; 3, 405—7  
   Oximen zu Nitrilen 1, 393  
*Dehydrierung* CC  $\uparrow$  H  
 — von  
   Oxy- zu Oxo-Verbindungen OC  $\uparrow$  H  
   Ringketonen zu Phenolen und Kohlenwasserstoffen 3, 709  
*Delépine*, Oxydation von Aldehyden zu Carbonsäuren 1, 129  
*Denigès*, Reagens von — 2, 161  
*Desacetylierung* s. Verseifung  
*Desaminierung* s. Austausch von Aminogruppen gegen Wasserstoff  
*Desoxybenzoin*  
 — aus  
   α-Amino-tert.alkoholen 3, 598  
*Desoxyzucker*  
 — aus  
   Glucalen 2, 152  
*Deuterium* s. Austausch von Wasserstoff gegen —  
*Di-* s. a. Bi-  
*Diacylamine* 2, 367  
*Diäthylcarbonat* (s. a. Alkylcarbonate)  
 — Ausg. f.  
   α-Cyanearbonsäureester 1, 563  
*Diäthylsulfat* zur Aethylierung 1, 230  
*Dialkylaminoacetonitrile* 3, 628, 656  
*3-Dialkylaminopropionitrile* 3, 284  
*Dialkylbenzole* 1, 578  
*β,β-Dialkylbuttersäuren*  
 — aus  
   Alkylidencyanessigestern 2, 616  
*Dialkylcarbonate* s. Alkylcarbonate  
*Dialkyldiaryläthylene* 1, 615; 2, 782  
*Dialkylvinyl-alkylcyanessigester*  
 — aus  
   Alkylidencyanessigestern 3, 675  
*Diamine* 3, 363  
 — aus  
   Iminen 3, 271  
 —, N,N'-diacylierte 2, 441  
*Diaryl-acenaphthenone* 2, 680  
*-acroleine* 2, 706  
*-carbinole*  
 — Ausg. f.  
   Triarylmethane 2, 679  
*Diargyle*  
 — aus  
   Arylaminen 1, 607; 2, 701  
   Arylhalogeniden 1, 660—2  
   Triazen 1, 607

- Diazaphenanthrene* (s. a. Phenanthroline)  
 — aus  
   Azafluorenonen 2, 333  
*Diazoacetylverbindungen* s.  $\alpha$ -Diazo-ketone  
*Diazoäthan* zur Aethylierung 1, 185  
*Diazoanhydride* s. Diazo-oxyde  
*Diazoketone*  
 — aus  
   Carbonsäurechloriden CC  $\nabla$  Hal. o. H.  
 — Ausg. f.  
    $\alpha$ -Acetoxyketone 2, 211/2; 3, 182  
   Carbonsäureamide 1, 631; 2, 216, 708  
   Carbonsäureester 1, 190; 2, 771  
   Carbonsäuren 1, 627—30; 2, 216  
    $\alpha$ -Halogenketone 1, 623—5; 2, 521; 3, 334, 475  
   Methylketone 3, 59/60  
    $\alpha$ -Oxyketone 1, 626; 2, 230  
*Diazokupplung* 1, 607/8, 613; 2, 700  
*Diazomethan*  
 — Ausg. f.  
   Pyrazol-o-dialdehyde 1, 532  
*-Synthesen* CC  $\nabla$  Hal. o. H.  
*Diazonium-borfluoride* 1, 258  
 — Ausg. f.  
   Arsonsäuren 1, 501  
*-cobaltinitrite* 1, 259  
*-eisenkomplexsalze* 2, 526  
*-salze* 1, 256—9  
 — Ausg. f.  
   Hydrazone 2, 462, 813  
 —, Stabilisierung 1, 253  
 —, Zersetzung 1, 88  
*-sulfate*  
 — Ausg. f.  
   Phenole 1, 194  
*Diazo-oxyde*  
 — aus  
   Aminen 2, 300  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäuren 2, 235  
   Phenole 2, 104  
*Diazotierung* s. Natriumnitrit  
*Diazoverbindungen*  
 — aus  
   Aminen 3, 247  
   Hydrazonen 3, 255  
   Nitrosourethanen 3, 257  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäureester OC  $\nabla$  N. o. H.  
   Cyclopropanring 3, 664  
*Dibenzo-monothianaphtryrone* 2, 629  
 $\alpha,\beta$ -Dibromäther  
 — aus  
   1,1-Alkoxychloriden 2, 731
- Dicarbonsäureester*  
 — spezielle s.  
   Acetylendicarbonsäureester  
    $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -dicarbonsäureester  
   Aryloxymalonsäureester  
   Diketodicarbonsäureester  
    $\alpha$ -Halogendicarbonsäureester  
   Malonsäureester, disubst.  
   Oxomalonsäureester  
*Dicarbonsäuren*  
 — aus  
   Aldehyden, Synthese 3, 631  
   Carbonsäureanhydriden 1, 650  
    $\beta$ -Ketocarbonsäureestern 2, 159/60  
 — Ausg. f.  
   Ringketone 1, 782; 2, 824—6  
 $\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren  
 — Ausg. f.  
    $\alpha$ -Halogen- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäure-  
   ester 1, 409; 3, 451  
*Dichloracetylen*  
 — Ausg. f.  
   Chloracetylene, subst. 1, 667  
*Dichloramin-T* (s. a. Chloramin-T)  
 1, 414  
*Dicyandiamid* als Hilfsstoff 3, 337/8  
*Dieckmann-Kondensation* 1, 558—60;  
 2, 771; 3, 499, 721  
*Diels-Alder-Reaktion* s. Dien-synthesen  
*Diene*  
 —, Anlagerung an Schwefeldioxyd 1, 459, 713  
*Dienone*  
 — Ausg. f.  
   Phenole 3, 597  
*Diensynthesen* CC  $\nabla$  CC; 1, 713  
 — von Lactonen 2, 609  
*Diguanide* s. Biguanide  
*Dihalogenide*  
 — Ausg. f.  
   Cyclopropanring 3, 756  
*1,2-Dihalogenide*  
 — Ausg. f.  
   Aethylenderivate 1, 772, 776/7; 2, 815/6; 3, 755  
   Ketone 2, 818  
 $\alpha,\alpha$ -Dihalogenketone  
 — Ausg. f.  
    $\alpha$ -Oxycarbonsäuren 3, 204  
*Diketen*  
 — Ausg. f.  
   Acetessigsäure-amide 3, 743  
   -ester 3, 130  
 $\alpha,\gamma$ -Diketocarbonsäureester  
 — aus  
   Ketonen 1, 784



*Diketodicarbonsäureester*

— aus

Aldehyden 3, 738

*Diketone*

— aus

Acetylenalkoholen 2, 163

Triketonen 3, 759

*α-Diketone* (s. a. Benzile)

— aus

*α*-Isonitrosoketonen 3, 193/4

— Ausg. f.

Isocyclen 3, 633

—, Isonitrosoderivate aus Ketonen 1, 317, 320, 783; 2, 145; 3, 297

*β-Diketone* (s. a. o-Oxy-β-diketone)

— aus

Methylketonen 1, 556, 579

—, Ringschlüsse 2, 403

—, Spaltung 3, 580

—, *cycl.*, Ringöffnung 3, 580*γ-Diketone*

— aus

Furanen 1, 133

— Ausg. f.

Cyclopentene 1, 554

*Diketopiperazine*

— aus

*α*-Aminocarbonsäuren 1, 311*Diketo-tricarbonsäureester*

— aus

Enollactonen 1, 651

*Dimerisierung* 1, 545, 660—2, 668; 2, 701, 730; 3, 249, 251, 660, 685

—, Kolbe-Synthese 1, 715/6

—, *oxydative* 2, 176, 630-3; 3, 601-3*p-Dimethylaminobenzaldehyd*

— Ausg. f.

Trimethincyanine 2, 688

*Dimethyl-nilin* als Hilfsstoff 2, 137, 442, 502; 3, 90, 211, 457*Dimethylsulfat* OC †† S*Dinitrophenyl-hydrazone* 1, 342, 347/8

-urethane als Derivate von Alkoholen 1, 247

*Dinitrosoverbindungen*

— aus

Phenolen 2, 344

*Dinitroverbindungen* (s. a. Dinitro-naphtaline)

— aus

Aethylenderivat 3, 279

— Ausg. f.

Nitramine 1, 24/5; 3, 15

*1,1-Dinitroverbindungen*

— aus

Oximen 3, 273

*Dioxyarylthioverbindungen*

— aus

Chinonen 3, 493

*Dioxychinone* 1, 514/5, 581*Dioxyindole*

— aus

Isatogenen 2, 2

— Ausg. f.

Chinazolinring 3, 282

*Diphenyläthan-derivate* s. 1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthan(DT)-derivate*Diphenylaminocarbonsäuren* 2, 445*Diphenyle* s. Diaryle*2,3-Diphenylindole* 3, 658*Diphenyl-oxybernsteinsäure-mononitril*

— aus

Phenylglyoxylsäure u. Benzylcyanid 1, 517

*Diselenide*

— aus

Seleniden 3, 533

*Disulfide* (s. a. Polysulfide)

— aus

Alkylthiosulfaten 1, 487

Halogeniden 1, 485, 487; 2, 570

Mercaptanen 1, 455

Thiocyanaten 2, 530

— Ausg. f.

Sulfonsäuren 1, 119

— spezielle s.

Amino-disulfide

Nitro-

Thiokohlensäure-

*Dithiochloride* 3, 501*Dithio-isoindigo*

— aus

Phtalonitril 1, 525

*Dithionit* s. Hyposulfit*Döbner-Miller'sche Chinolinsynthese* 3, 571*Döbner-Synthese* 1, 569/70; 2, 657*Doppelbindung* (s. a. Aethylenderivate)

—, Wanderung 2, 620; 3, 675

*Dowtherm-A* 3, 93*Dreifachbindung* s. Acethylenderivate*Duff-Reaktion* 1, 621; 3, 667*Einführung von funktionellen Gruppen* s. Austausch v. Wasserstoff*Eisen* 1, 27; 2, 4, 46; 3, 17, 490

-(III)-chlorid 1, 23, 668; 2, 176, 334, 526, 746; 3, 123, 410, 510

-nitrat 1, 294

-(III)-oxyd 2, 633

-(II)-salze 2, 46

-sulfat 1, 173, 246; 2, 812; 3, 241

-(III)-verbindungen 3, 603

*Elektrolyse* HC ↓ CC, HC †† O; 1, 252, 292; 3, 146, 244*Emulsin* als Hilfsstoff 3, 161



- Endocarbonylverbindungen* 3, 578  
 — Ausg. f.  
   Benzolring  
   Carbonsäuren 3, 129  
*Enoläther*  
 — aus  
   Acetalen 3, 712  
 — Ausg. f.  
   Amine, sek. 3, 300  
   Ketone  
*Enolderivate* 3, 215  
*Enollactone* (s. a.  $\beta$ -Keto- $\gamma$ -enollactone)  
 — aus  
   Carbonsäureanhydriden 1, 650/1  
 — Ausg. f.  
   Diketo-tricarbonsäureester 1, 651  
*Entwässerung* (s. a. Dehydratisierung)  
 — durch azeotrope Destillation 1, 229; 2, 596  
*Enzyme* als Hilfsstoffe s. Emulsin, Papain  
*Epimerisierung*  
 — von  
   Kohlehydraten 2, 837/8  
   Steroiden 1, 233; 2, 618  
*Epoxyde* s. Oxidoverbindungen  
*Erdalkalien u. seltene Erden* 2, 824/5  
*Ester* s. Carbonsäure-, Sulfonsäure-ester  
*Esterkondensation* 1, 558—60; 2, 771; 3, 621/2, 625, 638, 721  
  
*Fehling'sche Lösung* 1, 156  
*Fenske-Kolonne* 3, 174  
*Fettvadjan* s. Uhlmann  
*Filmreaktor* 1, 168  
*Fischer'sche Indolsynthese* 2, 812-4; 3, 744  
*Fittig* s. Wurtz-Fittig-Synthese  
*Flavanone*  
 — aus  
   Chalkonen 1, 150, 552/3; 3, 140  
*Flavazole*, 1-Phenyl- 3, 336  
*Flavine* s. Isoalloxazine  
*Flavone*  
 — aus  
   Chalkonen 1, 245; 2, 288  
*Flavonole* 2, 656  
 — aus  
   Pyriliumsalz-methyläthern 2, 279  
*Fluor-arsine*  
 — aus  
   Chlorarsinen 3, 422  
 -borsäure 3, 478  
 -bromide 3, 433  
*Fluorenonring* 2, 776, 810  
 — nach Scholl 2, 754  
 -Öffnung 3, 117  
  
*Fluoride* (s. a.  $\alpha,\beta$ -Aethylenfluoride, Austausch, Halogenide)  
 — aus  
   Aminen 3, 478  
*Fluorsilane* 3, 486  
*Fluorwasserstoffsäure*  $\text{CC} \uparrow \text{O}$ ; 3, 652  
  
*Formaldehyd* als Hilfsstoff 2, 225  
 —, Aminomethylierung 1, 599, 606; 2, 670; 3, 605—8, 617, 654/5  
 —, Brommethylierung 3, 659  
 —, Chlormethylierung 1, 584, 593-8; 3, 640, 644/5, 653  
 —, Methylierung 1, 592; 3, 661  
 —, Oxymethylierung 1, 510, 575; 2, 588  
 — Ausg. f.  
   Aminoacetonitrile 3, 656  
   Methylen-diaryle 1, 547; 3, 163  
   Nitramine 3, 605  
*Formamide* 2, 358, 391, 675; 3, 724  
 — Ausg. f.  
   Amine 3, 27  
*Formamidine*  
 — aus  
   Aminen 3, 311/2  
 — Ausg. f.  
    $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\beta$ -aminocarbon-säureester 3, 663  
*2-Formylpyrrole*  
 — aus  
   2-Methylpyrrolen 1, 159  
*Friedel-Crafts-Synthesen*  $\text{CC} \uparrow \text{Hal}$ .  
    $\text{AlCl}_3$ ; 1, 519, 580, 645  
 —, Abspaltung von Substituenten 2, 126  
*Fries'sche Verschiebung* 1, 537/8; 2, 623  
*Furane, Diensynthese* 1, 529  
 —, Hydrierung 1, 57/8  
 — spezielle s.  
   Acetylfurane  
   Benzofurane  
   Furfurylidenverbindungen  
 —, Dihydro-  
 — aus  
   1,2-Oxidoverbindungen 2, 182  
 — Ausg. f.  
    $\alpha,\beta$ -Aethylen- $\gamma$ -lactone 2, 188  
 —, Tetrahydro- 2, 594, 768  
*Furanring* 1, 659; 2, 184, 239, 294, 496, 663; 3, 157, 169  
 — aus  
   Acetylenalkoholen 2, 163  
   Cyclopentanonen 3, 145  
 — Ausg. f.  
   Pyranring 3, 732  
 -Öffnung 2, 149, 520, 770; 3, 2, 89  
*Furazane* 3, 12

*Furfurylidenverbindungen* 1, 544,  
548/9

*Gabriel'sche Aminsynthese* 2, 362,  
454

*Gallensäurederivate* 2, 425

*Gattermann-Koch-Synthese* 1, 616-8;  
3, 696

*Gattermann-Kupfer* 1, 439/40

*Girard-Reagenz T* 1, 141

*Glaspulver* 1, 784/5; 2, 827

*Glucal* 2, 807

— *Ausg. f.*

Desoxyzucker 2, 152

*Glucosidaminopyrimidine* 2, 404

*Glutarsäureimide*

— *Ausg. f.*

2,6-Dichlorpyridine 3, 471

*Glycerine*

— *aus*

Carbonsäureestern u. Ketonen 2,  
586

*Glycidsäureester*

— *aus*

$\alpha$ -Halogencarbonsäureestern u.  
Oxoverbindungen 1, 634; 3,  
681

— *Ausg. f.*

Oxoverbindungen 3, 77

*Glykolacetate*

— *aus*

Aethylenderivaten 1, 139

— *Ausg. f.*

Ketone 1, 139

*Glykolbenzoate*

— *aus*

Aethylenderivaten 2, 173

*Glykole*

— *aus*

Aethylenderivaten 1, 145—9; 2,  
164, 171, 177/8

Aldehyden durch bimolekulare  
Reduktion 1, 689

Oxidoverbindungen 1, 126; 2, 146,  
151, 164

$\alpha$ -Oxyketonen 2, 63

— *Ausg. f.*

Aldehyde, Abbau um 1 C-Atom  
2, 299

Ketone 3, 138

*1,2-Glykolmonoäther*

— *Ausg. f.*

Aldehyde 3, 144

*Glykoside* (s. a. Aether, Arylpoly-  
acylglykoside, Kohlehydrate)

— *Ausg. f.*

Uronsäuren 2, 189; 3, 148

— *Spaltung* 1, 8, 10; 2, 25/6; 3, 8/9

*Glyoxale* s.  $\alpha$ -Ketoaldehyde

*Glyoxalidone*

— *aus*

Oxazolonen 3, 325

*Glyoxaline* s. Imidazole

*Glyoxylsäuren* s.  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren

*Gomberg'sche Reaktion* s. Diazo-  
kupplung

*Grignard-Synthesen* s. Magnesium,  
Lithium

*Guanidine*

— *aus*

Aminen u. Cyanamiden 2, 324;  
3, 396

— u. Isothioharnstoffen 2, 456;  
3, 392, 396

— *Ausg. f.*

Pyrimidine 1, 344; 2, 369

— *spezielle s.*

Cyanguanidine

Diguanide

Guanidinopyrimidine

Sulfanilylguanidine

*Guanidinopyrimidine* 2, 432

*Halbacetale*, innere

— *Ausg. f.*

Lactone 2, 293

*Halogen* als Hilfsstoff OS  $\downarrow$  S (s. a.  
bei den einzelnen Halogenen)

-*Abspaltung* CC  $\uparrow$  Hal

-*Anlagerung* HalC  $\downarrow$  CC

-*Austausch* s. dort

$\beta$ -Halogenacetale

— *aus*

$\alpha$ - $\beta$ -Aethylenaldehyden 2, 483

$\alpha$ -Halogenamine

— *Ausg. f.*

Ketone 2, 222

*N-Halogenamine*

— *aus*

Aminen 2, 306; 3, 260

$\alpha$ -Halogencarbonsäureester

— *Ausg. f.*

Glycidsäureester 1, 634; 3, 681

$\omega$ -Halogencarbonsäureester

— *Ausg. f.*

$\omega$ -Halogen- $\beta$ -ketocarbonsäure-  
ester 1, 649

$\alpha$ -Halogencarbonsäuren s.  $\alpha$ -Brom-  
carbonsäuren

$\alpha$ -Halogen- $\alpha,\omega$ -dicarbonsäureester

— *aus*

$\alpha,\omega$ -Dicarbonsäuren 1, 409; 3, 451

*Halogenhydrine*

— *aus*

Aethylenderivaten 1, 405; 2, 488

— *Ausg. f.*

Aminoalkohole, N-subst. 3, 362

Oxidoverbindungen 2, 296; 3, 243

*Halogenide* (s. a. Austausch)

- aus
  - Aethern 1, 436; 2, 497/8, 501, 520; 3, 452/3
  - Aethylenderivaten HalC  $\downarrow$  CC
  - Alkoholen HalC  $\uparrow$  O
  - Carbonsäuren, Abbau um 1 C-Atom 1, 453/4; 3, 489
  - N-Oxyden 3, 450
  - Sulfonsäurehalogeniden 3, 488
  - Thioäthern 2, 527
  - p-Toluolsulfonsäureestern 1, 422; 2, 121, 505; 3, 455
- Ausg. f.
  - Acetylen-carbonsäuren 1, 654
  - Acetylenderivate 2, 815/6
  - Aether OC  $\uparrow$  Hal
  - Alkohole, Aufbau um 2 C-Atome 1, 673—6; 2, 733
  - Alkylthiosulfate 1, 487
  - $\alpha$ -Aminocarbonsäuren, Aufbau um 2 C-Atome 1, 644; 3, 674
  - Carbonsäuren 3, 155, 723
  - , Aufbau um 1 C-Atom 1, 658, 685/6; 2, 726/7; 3, 693
  - , Aufbau um 2 C-Atome, Malonester-Synthese 1, 564, 635, 639—44; 2, 485, 711, 719—21
  - Disulfide 1, 485, 487; 2, 570
  - Hydrazine 3, 68
  - Kohlenwasserstoffe, Synthese 1, 633; 2, 710/b
  - Phosphinsulfide 3, 546
  - Phosphorsäureester 3, 217
  - Selenole 3, 547
  - Sulfonsäureamide 1, 377; 2, 459
  - Thioäther 1, 713; 2, 558; 3, 529
- , Derivate:
  - Thiuroniumsalze 2, 550
- spezielle m.a.W.s.
  - Acetobromzucker
  - Aethylenhalogenide
  - 1,1-Alkoxyhalogenverbindungen
  - $\alpha$ -Alkoxyhalogenverbindungen
  - $\alpha$ -Bromacetale
  - 5-Brompyrrol-2-carbonsäuren
  - Chloracetylene, subst.
  - Chlormethyläther
  - $\beta$ -Chlorthiolsäureester
  - $\alpha, \beta$ -Dibromäther
  - Dichloracetylen
  - 1,2-Dihalogenide
  - 2-Nitrohalogenide
  - $\alpha$ -Oxyhalogenide
  - Polyhalogenide
  - 1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthan-(DT)-derivate

*o-Halogenide*

- Ausg. f.

m-Amine unter Umlagerung 3, 371

 *$\omega$ -Halogen- $\beta$ -ketocarbonsäureester*

— aus

$\omega$ -Halogen-carbonsäureestern 1, 649

 *$\alpha$ -Halogenketone* (s. a.  $\alpha$ -Brom-methylketone)

— aus

Carbonsäurechloriden über

$\alpha$ -Diazoketone 1, 623—5; 2, 521; 3, 334

Diazoketonen 3, 475

— Ausg. f.

$\alpha$ -Aminoketone 3, 334

Carbonsäuren, Abbau um 1 C-Atom 1, 789; 2, 833

$\alpha$ -Ketoaldehyde 1, 198/9

Methylketone 3, 63

 *$\beta$ -Halogenketone*

— aus

Aethylenderivaten 2, 617

1,4-Halogenketone s.  $\beta, \gamma$ -Aethylen-1,4-bromketone

*Halogenphthalide*

— aus

Phthaliden 3, 154

— Ausg. f.

o-Aldehydocarbonsäuren 3, 154

Phthalazone 3, 369

*Halogensilane*

— Ausg. f.

Alkoxyasilane 3, 107

*N-Halogensulfonsäureamide*

— aus

Sulfonsäureamiden 3, 259

*2-Halogen-thioäther*

— aus

Aethylenderivaten 3, 497

*Halogenwasserstoff*

—, Abspaltung aus Halogeniden

CC  $\uparrow$  Hal

—, Anlagerung an die Kohlenstoff-Dreifachbindung 1, 406

*Harnsäuren* 1, 360*Harnstoff*

— als Hilfsstoff 3, 329

— Ausg. f.

Oxazolidin-dione 1, 316

*-Alkylsulfate* 3, 766*Harnstoffe* (s. a. Bi-harnstoffe, Nitroharnstoffe)

— aus

Aminen 2, 323, 409; 3, 267, 272

Carbonsäureaziden 1, 388

— Ausg. f.

Amine 1, 33

Carbonsäureamide 2, 461

— zur Charakterisierung von

Aminen 2, 323, 409



**Heterocyclen**

—, Isomerisierung 2, 629

— spezielle

mit einem O-Atom s.

Brasane

Chromone

Cumarine

Benzoisofurane

Furane

Pyrane

Xanthene

mit einem N-Atom s.

Acridine

Anthrapyridone

Azafluorene

Carbazole

Chinoline

Indole

Indolizine

Isochinoline

Phenanthridine (9-Azaphenanthrene)

Pyridine

Pyrrole

mit einem Heteroatom außer

O u. N, s.

Isoarsindoline

Seleno-isochromane

Selenophene

Telluro-isochromane

Thianaphtene (Benzothiophene)

Thio-isochromane

Thiophene

mit zwei O-Atomen, s.

Cumarano-cumarane

mit zwei N-Atomen, s.

Anthrazoline (1,5-Diaza-anthracene)

Azaindole

Benzimidazole

Chinazoline (1,3-Diazanaphtaline)

Chinoxaline (1,4-Diazanaphtaline)

Cinnoline (1,2-Diazanaphtaline)

Copyrine (2,7-Diazanaphtaline)

Cyclohydrazide (1,2-Diazin-Ringsystem)

Diazaphenanthrene

Imidazole (Glyoxaline)

Indazole

Naphthyridine (Diazanaphtaline)

Phenanthroline (Diazaphenanthrene)

Phenazine (5,10-Diazaanthracene)

Phthalazine (2,3-Diazanaphtaline)

Pyrazine

Pyrazole

Pyrimidine

Uretdione (1,3-Diazacyclobutan-Ringsystem)

mit zwei verschiedenen Heteroatomen, s.

Benzophenarsazine

Dibenzo-monothia-naphtyrone

Isoxazole

Oxazole

Selenazole

Thiazole

mit drei u. mehr Heteroatomen, s.

Azaphenoxazine (2,10-Diaza-9-oxa-anthracen-Ringsystem)

Flavazole (1-Pyrazolo[3.4-b]-chinoxaline)

Isoalloxazine (1,3,9,10-Tetraaza-anthracen-Ringsystem)

Purine

Pyrimido[4.5-b]pyrazine (1,3,5,8-Tetraazanaphtaline)

Sydnone

Tetrazole

Thienoimidazole (Thiophenoimidazole)

Triazafluorene

Triazine

Triazole

N-Heterocyclen, 1,2-Dihydro-,

subst. 3, 568

Hexamethylentetramin als Hilfsstoff

1, 621; 2, 228, 447, 702; 3, 222, 667

Hinsberg-Reaktion 2, 533

Hoesch-Synthese von Ketonen 2, 606/7

Hofmann'scher Abbau von

Ammoniumsalzen, quartären 2, 839; 3, 746

Carbonsäureamiden 2, 337, 464, 475/6

Hydantoine 1, 568; 2, 655

— aus

Cyanhydrinen 1, 309

— Ausg. f.

 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 1, 568; 2, 223

Hydrazide s. Carbonsäure-, Sulfonsäure-hydrazide

Hydrazine

— aus

Aminen 1, 261; 2, 304

Azoverbindungen s. Hydrazoverbindungen

Halogeniden 3, 68

Nitrosaminen 1, 255; 2, 40

— Ausg. f.

Azoverbindungen 2, 392

Kohlenwasserstoffe 3, 68

Hydrazinhydrat 2, 43; 3, 14, 23/4

Hydrazinocarbonsäuren

— aus

Aminocarbonsäuren 1, 261



- (Hydrazinocarbonsäuren aus)  
 Halogen-carbonsäuren 1, 368  
*Hydrazone*  
 — aus  
   Aminen 3, 290  
   Azinen 1, 615  
   Diazoniumsalzen 2, 462, 813  
   Oxoverbindungen 1, 299/300, 342, 347/8, 615; 2, 396/7; 3, 307, 744  
 — Ausg. f.  
   Aethylenderivate, symm. 1, 615  
   Amine 3, 39  
   Diazoverbindungen 3, 255  
   Sulfone 1, 615  
 — spezielle s.  
    $\alpha$ -Ketocarbonsäureester-phenylhydrazone  
   Osazone  
*Hydrazoverbindungen*  
 — aus  
   Azoverbindungen 1, 17—9  
 — Ausg. f.  
   Azoverbindungen 2, 305; 3, 256  
*Hydride* als Hilfsstoffe s. Natrium-, Lithium-aluminium-hydrid  
*Hydrierung* (s. a. Reduktion) HO, HN, HC  
 —, partielle 2, 86/7  
 —, selektive 1, 62; 2, 82, 85  
 —, totale 3, 54  
*Hydrobenzolring* durch Diensynthese  
 CC  $\downarrow \downarrow$  CC; 1, 713  
*Hydrochinon* als Hilfsstoff 2, 834  
*Hydrochinone*  
 — Ausg. f.  
   Chinone 1, 161; 3, 241  
*Hydrolyse* HO  $\nabla \nabla$  C, HN  $\nabla \nabla$  C  
*Hydroperoxyde*, Alkylierung 1, 232  
*Hydrosulfit* 2, 812  
*Hydroxamsäurechloride*  
 — Ausg. f.  
   Nitriloxysäure 3, 411  
*Hydroxamsäuren*  
 — aus  
   Carbonsäurechloriden 2, 478  
 — Ausg. f.  
   Amine, Abbau um 1 C-Atom 2, 478  
*Hydroxylamin* als Hilfsstoff 3, 285  
*Hydroxylamine*  
 — aus  
   Nitroverbindungen 2, 265; 3, 761  
 — Ausg. f.  
   Amine 3, 285  
   Azoxyverbindungen 3, 253  
   Nitrosoverbindungen 3, 761  
 —, subst. 2, 265  
 — Ausg. f.  
   Oxime, subst. 3, 403  
   Oxoverbindungen 2, 265  
*Hypohalogenite* OC  $\nabla \nabla$  C; 2, 174/5, 337, 464, 468/9, 475/6, 488; 3, 104, 113, 236/7, 260, 413, 445  
*Hyposulfit* 2, 539 812  
*Imidazole* (s. a. Glyoxalidone) 3, 319  
 — Ausg. f.  
   Purine 2, 440  
 —, hydrierte 3, 313, 320, 375, 391, 409, 415/6  
*Imidazolring-Öffnung* 3, 409, 610  
*Imide* s. Carbonsäureimide  
*Imine* (s. a. Ketimine)  
 — aus  
   Ketonen 1, 297  
 — Ausg. f.  
   Diamine 3, 271  
*Iminochloride*  
 — aus  
   Carbonsäureaniliden 2, 122  
 — Ausg. f.  
   Iminoester 2, 823  
*Iminoester*  
 — aus  
   Iminochloriden 2, 823  
   Nitrilen 2, 154—6; 3, 127  
 — Ausg. f.  
   Amidine 1, 282; 2, 355/6  
   Carbonsäureamide 3, 127  
   Orthoester 3, 178  
 —, Chapman'sche Umlagerung 2, 823  
 —, subst. 2, 355  
*Indanone*  
 — Ausg. f.  
   Azulene 2, 612  
   Benzoisofurane 3, 145  
*Indazole* 1, 321  
 — aus  
   o-Methylazoverbindungen 2, 467  
*Indazolone* 1, 396  
*Indene* (s. a. Indanone) 3, 593  
*Indole* 1, 562, 762; 2, 812—4; 3, 724/5, 729, 744  
 — spezielle s.  
   3-Alkylindole  
   Dioxyindole  
   2,3-Diphenylindole  
   Isatine  
   Isatogene  
   Nitrosoindole  
   Oxindole  
*Indoline* 1, 392  
*Indolizidine* 2, 431  
*Indolizine* 3, 726  
*Indolring*  
 — Ausg. f.  
   Chinazolinring 1, 293; 3, 282  
 —Öffnung 1, 281; 2, 168

*Indophenole* 3, 293

*Isatine* 3, 745

— Ausg. f.

Chinolincarbonsäureamide 3, 572

Chinoline 1, 555; 2, 602—4, 761;  
3, 570/1

*Isatogene* 2, 335

— Ausg. f.

Dioxyindole 2, 2

*Isalloxazine* 2, 102, 402; 3, 348

*Isaarsindoline* 2, 579

*Isochinoline* 1, 369, 746/7; 2, 438,  
788, 793; 3, 649

*Isochinolinring-Oeffnung* 2, 839

*Isocumarine* 2, 672

*Isocumarinring-Oeffnung* 2, 672

*Isocyanate*

— aus

Aminen 1, 385

Carbonsäureaziden 3, 286, 378

Carbonsäurechloriden, Abbau um  
1 C-Atom 3, 378

— Ausg. f.

Uretidione 1, 286

*Isocyclen* (s. a. Arylderivate)

—, Ringschluß zu — 2, 794/5

—,  $\omega$ -chlorallyl-subst. 1, 701/2

—, höhergliedrige 1, 770/1; 2, 697

— spezielle s.

Anthracene

Azulene

Benzanthracene

Bicyclo-octane

Chrysene

Cyclo-butane

-hexylbenzole

-pentenonaphthaline

-pentenophenanthrene

-pentene

-propane

Indene

Naphtaline

Perinaphtindanone

Phenanthrene

Ringketone

*Isindigo-verbindungen*

— aus

Oxindolen 2, 632

*Isomerisierung* s. Umlagerung

*Isonitrosocyanessigester* als Hilfs-  
stoff 3, 771

$\alpha$ -*Isonitrosoketone*

— aus

-Ketocarbonsäureestern 3, 397

Ketonen 1, 317, 320, 783; 2, 145;  
3, 297

— Ausg. f.

-Oxyketone 2, 145

*Isopropylidenderivate* 1, 175, 468; 2,  
199, 209, 644

—, Spaltung 1, 175; 2, 19, 22/3, 33

*Isothiocyanate*

— aus

Aminen 1, 401, 464; 3, 389

— Ausg. f.

Thioharnstoffe 3, 266

*Isothioharnstoffe* (s. a. Thiuronium-  
salze)

— aus

Halogeniden 1, 493—5; 2, 111,  
550; 3, 520

— Ausg. f.

Cyanamide 3, 396

Guanidine 2, 456; 3, 392, 396

Kohlenwasserstoffe 2, 111

Mercaptane 1, 493/4

*Isoxazole* 3, 283, 324, 582

*Isoxazolring-Oeffnung* 3, 12

*Jod* 1, 266, 437, 693, 757; 2, 799/800;  
3, 344, 441, 443

-/Kupfer 3, 527

-/Natriumacetat 1, 370

-/Phosphor 1, 73

-/Silberbenzoat 1, 146

*Jodbenzoldichlorid* als Hilfsstoff 3,  
428

$\alpha$ -*Jodcarbonsäuren*

— aus

$\alpha$ -Bromcarbonsäuren 1, 451

— Ausg. f.

$\alpha$ -Oxycarbonsäuren 1, 451

*Joddichloride*

— aus

Jodiden 3, 417

— Ausg. f.

Jodosoverbindungen 3, 103

Jodoxyverbindungen 3, 104

*Jodide* (s. a. Halogenide, Austausch)

— aus

Jodosoverbindungen 3, 102

— Ausg. f.

Joddichloride 3, 417

*Jodieren* s. Austausch von Wasser-  
stoff

*Jodoniumverbindungen* 3, 769

*Jodosoverbindungen*

— aus

Joddichloriden 3, 103

— Ausg. f.

Jodoxyverbindungen 3, 102

*Jodoxyverbindungen*

— aus

Joddichloriden 3, 104

Jodosoverbindungen 3, 102

*Jodwasserstoffsäure* 1, 250; 3, 11, 60,  
651

- Kalium* 2, 485, 711—3  
 —, Reinigung 3, 245  
 -/Natrium 2, 770  
 -alkoholat 2, 145, 593, 723/4  
 -chlorat 3, 446  
 -cyanat 3, 746  
 -cyanid 2, 595—7, 655, 727; 3, 558, 583, 600  
 -ferricyanid 2, 264; 3, 226, 403  
 -fluorid 3, 482  
 -hydrogenfluorid 3, 456  
 -hydrogensulfid 3, 522  
 -hydroxyd, alkoh. 2, 546; 3, 3, 131, 512, 711  
 -hydroxyd/Chinolin 1, 768  
 -hypoiodit s. Hypohalogenite  
 -jodat/Kaliumjodid 1, 419  
 -jodid (s. a. Alkalijodide) 1, 438; 2, 522; 3, 209, 684, 687, 763  
 -permanganat s. Permanganat  
 -phosphat, prim. 1, 520  
 -pyrosulfit 2, 843  
 -rhodanid 1, 490  
 -salz 3, 334, 544  
*Katalysatoren* s. bei Nickel, Platin etc.  
*Katalysatorgifte*, Entfernung von — 2, 84  
*Kernalkylierung* mit Aethylenderiva-ten 3, 585  
*Kerne* s. Isocyclen, Heterocyclen  
 —, Austausch von Substituenten s. Austausch  
 —, Einführung von Substituenten s. Austausch von Wasserstoff  
*Kernhydrierung* HC  $\downarrow$  CC  
 —, selektive 3, 41  
*Keten* als Hilfsstoff 1, 178  
*Ketenacetale*  
 — aus  
    $\alpha$ -Bromacetalen 3, 747, 749  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäureester,  $\alpha$ -subst. 3, 575  
*Ketendimere*  
 — Ausg. f.  
    $\beta$ -Ketocarbonsäureanilide 3, 743  
    $\beta$ -Ketocarbonsäureester 3, 130  
*Ketene*  
 — Ausg. f.  
   Vinylalkohole 3, 564  
*Ketimine*  
 — aus  
   Ketonen 1, 297  
   Nitrilen 3, 573  
 — Ausg. f.  
   Aldehyde 3, 82  
 *$\alpha$ -Ketoacetate* s.  $\alpha$ -Acetoxyketone  
 *$\alpha$ -Ketoaldehyde*  
 — aus  
    $\alpha$ -Halogenketonen 1, 198/9  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäuren 2, 297  
 *$\alpha$ -Ketoalkohole* s.  $\alpha$ -Oxyketone  
*Ketoamine* s. Aminoketone  
 *$\beta$ -Ketocarbonsäureanilide*  
 — aus  
   Ketendimeren 3, 743  
    $\beta$ -Ketocarbonsäureestern 3, 308  
*Ketocarbonsäureester*  
 — aus  
   Carbonsäureester-chloriden 1, 712  
 — spezielle s.  
   Acyllessigester  
   Acyllävulinsäureester  
   Alkyldenacetessigester  
    $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -ketocarbonsäureester  
   Arylglyoxylsäureester  
   Benzylbenzoesäureester  
    $\alpha,\gamma$ -Diketocarbonsäureester  
   Diketotricarbonsäureester  
    $\omega$ -Halogen- $\beta$ -ketocarbonsäure-ester  
 *$\beta$ -Ketocarbonsäureester*  
 — aus  
   Carbonsäurechloriden 1, 649; 3, 703  
   Carbonsäureestern 1, 558—60; 2, 771; 3, 621, 625, 721  
    $\alpha,\gamma$ -Diketocarbonsäureestern 1, 784/5; 2, 827  
   Ketendimeren 3, 130  
   Ketonen 3, 624  
   —, Oxalestersynthese 1, 561, 784; 2, 827  
   Nitrilen 3, 574  
 — Ausg. f.  
    $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -ketocarbonsäureester 1, 635—8; 2, 697, 717/8  
   Dicarbonsäuren 2, 159/60  
    $\beta$ -Ketocarbonsäureanilide 3, 308  
    $\alpha$ -Ketocarbonsäureester-phenyl-hydrazone 2, 462, 813  
   Ketone 1, 558/9; 2, 160, 771  
 *$\alpha$ -Ketocarbonsäureester-phenyl-hydrazone*  
 — aus  
    $\beta$ -Ketocarbonsäureestern 2, 462, 813  
*Ketocarbonsäuren*  
 — aus  
   Carbonsäureanhydriden 1, 519, 697; 2, 601, 740; 3, 566  
 — Ausg. f.  
   Methoxylactone 2, 215  
 *$\alpha$ -Ketocarbonsäuren*  
 — Ausg. f.  
   Aldehyde 2, 689  
   Carbonsäuren 1, 784/5; 2, 827/8



*γ-Ketocarbonsäuren*

— aus

*γ*-Lactonen 3, 120*α-Ketocarbonsäureoxime*

— aus

*α*-Thioketocarbonsäuren 3, 662

— Ausg. f.

Nitrile 3, 662

*β-Keto-γ-enollactone*

— Ausg. f.

1,2,4-Cyclopentantrione 3, 594

*Ketole* s. Oxyketone*Ketone* (s. a. Oxoverbindungen)

—, Abbau 2, 494

— aus

Acetylenderivaten durch Wasseranlagerung 1, 136/7; 2, 161—3, 818; 3, 135

Aethylenderivaten 1, 139, 141/2, 144; 2, 170, 179

*α,β*-Aethylenhalogeniden 2, 263

Aethylenketonen, Hydrierung 1, 536

2 Aldehyd-Molekülen 1, 718

Aldolen 1, 718

Alkoholen, sek. durch Oxydation OC  $\uparrow$  H

2 Alkohol-Molekülen 1, 718

Carbonsäuranhydriden 2, 640, 734

Carbonsäurechloriden CC  $\nabla$  Hal. *AlCl*<sub>3</sub>; 2, 735/6, 738, 751; 3, 694

Carbonsäureestern 3, 373, 621, 625

Carbonsäuren 1, 580

— über Carbonsäurechloride

CC  $\nabla$  Hal. *AlCl*<sub>3</sub>; 1, 695/6; 2, 690/1

1,2-Dihalogeniden 2, 818

Glykolacetaten 1, 139

Glykolen 3, 138

*α*-Halogenaminen 2, 222*β*-Ketocarbonsäureestern 2, 160, 771; 3, 373, 621, 625

Kohlenwasserstoffen durch Oxydation 1, 164; 2, 186/7; 3, 149

Nitrilen, Grignard-Synthese 1, 522—4; 2, 605, 699

—, Hoesch-Synthese 1, 618; 2, 606/7

Nitroverbindungen 1, 193; 2, 224

Oxidverbindungen 2, 13

Oximen 1, 200

Ozoniden 1, 142

Peroxyden 1, 246

*α*-Acetoxyketone 2, 143*α,β*-Aethylenhalogenide 3, 470Alkohole, sek. HC  $\downarrow$  OC

Amine 1, 634; 2, 388, 390, 394; 3, 301, 350

Carbonsäureamide 1, 362

*α,γ*-Diketocarbonsäureester 1, 784*α*-Diketone bzw. deren Isonitrosoderivate 1, 317, 320, 783; 2, 145; 3, 297*β*-Diketone 1, 556, 579

Glycerine 2, 586

Ketimine 1, 297

*β*-Ketocarbonsäureester 1, 561, 784; 2, 827

Kohlenwasserstoffe 1, 669—71; 2, 601; 3, 637

Lactone durch oxydativen Abbau 1, 140

*α*-Oxycarbonsäureester 2, 596*β*-Oxycarbonsäureester 1, 677*α*-Oxycarbonsäuren 1, 516*β*-Oxycarbonsäuren, Reformatski-Synthese CC  $\downarrow$  OC. Zn.*α*-Oxyketone 2, 145*α*-Oxymethylenketone 2, 643, 725a

Thioketone 3, 514

— spezielle m.a.W.s.

Acetonylderivate

*α*-Acetoxyketone

Acetylenketone

*o*-Acoxyketone

Acylaminoketone

Acylhydrochinonäther

*α,β*-Aethylen-1,4-bromketone*α,β*-Aethylenketone

Alkylphenacylsulfide

Aminoketone

Arylacetonnitrile

Aryläthylketone

Aminoalkohole 1, 681

*β*-Aminoketone 1, 599

Arylaminoketone

*α*-Cyanketone

Cyclopentantrione

Desoxybenzoin

*α*-Diazoketone

Dienone

*α,α*-Dihalogenketone

Diketone

Endocarbonylverbindungen

*α*-Halogenketone

Methylketone

Oxomalonsäureester

Phenylketone

Ringketone

*Ketonitrile* s. Cyanketone*Ketonspaltung* s. Austausch von

Acyl gegen Wasserstoff

*Ketophenole* s. Phenolketone*Ketosulfone* 2, 564

—, Alkylierung 2, 716

—, Spaltung 2, 116, 716



- Ketimine*  
 — aus  
   Nitrilen, Synthese 3, 573  
 — Ausg. f.  
   Aldehyde 3, 82  
*Kettenverlängerung* (s. a. Aufbau)  
   CC  $\downarrow$ , CC  $\uparrow$   
*Kieselsäureester* (s. a. Alkylfluor-  
 silikate) 3, 108, 232, 235  
 — aus  
   Alkylchlorsilikaten 3, 110  
*Kindler-Reaktion* 2, 181; 3, 139, 141  
*Kishner* s. Wolff-Kishner-Reduktion  
*Knoevenagel-Synthese* (s. a. Perkin-  
 Claisen-Knoevenagel-Synthese)  
 3, 632  
*Kobalt-Katalysator* 1, 46/7  
*-aluminium-oxyd* 3, 45  
*-fluorid* 3, 449  
*-hydrat* 3, 149  
*-nitrit* ON  $\uparrow$  H  
*-oxyd* 1, 209  
*Koch* s. Gattermann-Koch-Synthese  
*Kohlehydrate*  
 — Ausg. f.  
   Aldonsäuren 2, 321  
   Polyalkohole 2, 64  
 —, Derivate:  
   Aethylidenderivate 2, 28, 205  
   Aldonsäurehydrazide 2, 321  
   Benzimidazolderivate 1, 340  
   Chinoxaline 1, 386  
   Flavazole, 1-Phenyl- 3, 336  
   Isopropylidenderivate 1, 175, 468;  
     2, 19, 22/3, 33, 209, 644  
   Mercaptale 1, 469; 2, 274, 547/8  
   Methylenderivate 2, 204  
   Salpetersäureester 2, 3/4, 132  
 —, Desacetylierung HO  $\uparrow$  C  
   HO  $\uparrow$  C  
 —, Hydrierung 1, 49  
 —, Ringöffnung 1, 134  
 —, Spaltung 1, 386  
 — spezielle s.  
   Acetobromzucker  
   Anhydrozucker  
   Biosen  
   2-Desoxyzucker  
   Glucose  
   Glykoside  
   Methylglykoside  
   Osone  
   Polysaccharide, methylierte  
   Uronsäuren  
*Kohlendioxyd*, Grignard-Synthesen  
 mit — 1, 685/6  
*Kohlensäureester* (s. a. Alkylcarbo-  
 nate) 2, 345  
*Kohlenstoffringe* s. Isocyclen
- Kohlenwasserstoffe* (s. a. Paraffine)  
 — aus  
   Aldehyden, Abbau um 1 C-Atom  
     2, 128  
   Aminen HC  $\uparrow$  N  
   Azomethinen 1, 91  
   Carbonsäuren HC  $\uparrow$  C  
   Chinonen 1, 66, 71; 2, 93  
   Halogeniden 1, 633; 2, 710/b  
   Hydrazinen 3, 68  
   Isothioharnstoffen 2, 111  
   Ketonen durch Synthese 1, 669  
     bis 671; 2, 601; 3, 637  
   Lactonen 3, 53  
   Mercaptalen 3, 72  
   Oxoverbindungen durch Reduk-  
     tion HC  $\uparrow$  O  
   Oxyverbindungen HC  $\uparrow$  O  
   Thioäthern 2, 112—4  
   p-Toluolsulfonsäureestern und  
     Halogeniden, Synthese 3, 691  
 — Ausg. f.  
   Aldehyde 1, 159, 162/3, 166, 410;  
   Amine, sek. 3, 305 [3, 150  
   Azomethine 1, 298  
   Carbonsäuren 1, 169—72, 530; 2,  
     519; 3, 96, 152, 155/6  
   Chinone 1, 168; 3, 146, 151  
   Ketone durch Oxydation 1, 164;  
     2, 186/7; 3, 149  
   o-Nitrosophenole 3, 298  
   Thioäther 3, 505  
   Thioketone 2, 573  
 —, ar.  
 — — aus  
   Ringketonen 2, 803; 3, 709  
*Kolbe-Synthese* 1, 715/6  
*Kondensation, reduktive* 1, 689;  
 2, 586  
*Konjugierte Mehrfachbindungen*  
 durch Umlagerung 2, 624/5  
*Kröhnke'sche Aldehydsynthese* 1,  
 197—9  
*Kupfer* 1, 28, 439/40, 492, 610, 614,  
 660/1; 2, 255, 310, 444/5, 458, 465,  
 528, 563—6, 615  
*-Jod* 3, 527  
*-Magnesium* 1, 681  
*-Silberfluorid* 3, 436  
*-Zink* 2, 736  
*-Aluminium-Katalysator* 1, 41  
*-Chrom-Barium-Oxyd-Katalysator*  
*-Silber-Katalysator* 1, 155 [1, 106  
*-acetat* 1, 391; 2, 287; 3, 182  
*-bromid* 1, 536  
*-carbonat* 1, 113  
*-(I)-chlorid* 1, 406, 424, 501, 772  
*-chromit-Katalysator* 1, 75, 106, 112,  
 165; 2, 124/5, 399; 3, 35/6, 85, 92,  
 240

(Kupfer)-cyanid CC  $\uparrow\uparrow$  Hal; 1, 772;  
3, 666

-jodid 2, 616

-oxyd 1, 86—90; 3, 51, 91/2

-rhodanid 1, 470

-salze HalC  $\uparrow\uparrow$  N; 1, 613

-(I)-salze 3, 249

-sulfat 1, 175; 2, 199, 577; 3, 68, 159,  
254, 270, 396

Kupplung zu Azoverbindungen  
1, 295; 2, 371

Lactame, Reduktion 1, 79

Lactone

— aus

Aethylencarbonsäuren 3, 137

Halbacetalen, inneren 2, 293

Ketonen durch oxydativen Abbau  
1, 140

Oxidverbindungen, Aufbau um  
2 C-Atome 3, 554

Oxycarbonsäurehydraziden 3, 191

— Ausg. f.

Aether 2, 660

Kohlenwasserstoffe 3, 53

Oxycarbonsäureamide 3, 24, 264

Oxycarbonsäuren 3, 116

— durch Diensynthese 2, 609

— spezielle s.

Acetylactone

$\alpha,\beta$ -Aethylen- $\gamma$ -lactone

Carbalkoxylactone

Enollactone

Methoxylactone

Oximinolactone

$\gamma$ -Lactone

— aus

$\alpha$ -Acetoxyketonen 1, 694

$\beta$ -Oxyaldehyden 1, 518

— Ausg. f.

Carbonsäureamide, subst. 2, 320

$\gamma$ -Ketocarbonsäuren 3, 120

$\delta$ -Lactone

— Ausg. f.

$\delta$ -Oxyaldehyde 1, 78

$\delta$ -Lactosehydrat als Hilfsstoff 2, 842

Lehmstedt-Tanasescu-Reaktion  
3, 627

Lepidine, Substituentenaustausch 1,  
201, 382

Leuckart'sche Reaktion 1, 634;  
2, 388, 390; 3, 301

Limpach s. Conrad

Lithium CC  $\downarrow\downarrow$  OC; 1, 285, 503/4,  
522, 632, 719; 2, 584/5, 640, 694,  
709; 3, 288, 366, 535, 541—3,  
568/9, 580, 599

-aluminium-hydrid 3, 52

-amid 3, 367

Lossen'sche Umlagerung 2, 478

Magnesium OC  $\uparrow\uparrow$  Hal, CC  $\downarrow\downarrow$  OC,  
CC  $\downarrow\downarrow$  NC, CC  $\uparrow\uparrow$  O, CC  $\uparrow\uparrow$  Hal

1, 505/6; 2, 139, 222, 446, 583,  
616, 628, 699; 3, 61, 381/2, 415,  
545-7, 584, 703

—/Kupfer 1, 681

—/Magnesiumjodid 1, 684, 689

—Amalgam 1, 677

—hydroxyd 3, 120

—methylat 1, 325/6

—sulfat 1, 170, 3, 565

Malonsäure als Hilfsstoff 2, 671

Malonsäureester (s. a. Acylmalon-  
säureester)

—, Reaktion mit Amidinen 1, 314

—, Synthesen 1, 564, 635, 639—44;  
2, 485, 711, 719—21

—, disubst.

— — aus

Malonsäureestern, monosubst. 1,  
564, 642; 2, 711, 721

Malonsäuremonoester, subst.

— aus

Carbonsäureestern 3, 555

Mangandioxyd 1, 727; 3, 152, 224

Mannich-Basen (s. a. Amine, tert. als  
Zwischenprodukte) 1, 599; 2, 670;  
3, 607/8, 615, 617, 654/5

Markownikoff's Regel 2, 486; 3, 496

Meerwein-Ponndorf-Reduktion

HC  $\downarrow\downarrow$  OC. Al(OR)<sub>3</sub>

Mehrfachbindungen s. Doppel-, Drei-  
fach-bindung

—, konjugierte durch Umlagerung  
2, 624/5

Mercaptale 1, 469; 2, 547/8

— Ausg. f.

Kohlenwasserstoffe 3, 72

—, Spaltung 2, 274

Mercaptane (s. a. Sulfhydryl bei Aus-  
tausch)

— aus

Aethylenderivaten 1, 457

Aminen 1, 717; 3, 517

Isothioharnstoffen 1, 493/4

Sulfonsäurechloriden 3, 30

Thioäthern 1, 38

Thiocyanaten 2, 54

Thiolsäureestern 1, 457

— Ausg. f.

Carbonsäureamide 3, 394

Disulfide 1, 455

Sulfonsäurechloride 3, 418

Sulfonsäuren 1, 120

Thioäther 1, 471, 479—83; 2, 544  
bis 545; 3, 518

—, symm. 3, 418

— spezielle m. a. W. s.

Oxymercaptane

Mercaptoarsine 3, 531

- Mercaptocarbonsäuren**  
 — aus  
   Bromcarbonsäuren 1, 496  
**Mercaptothiazole**  
 — Ausg. f.  
   Thiazole 1, 103  
**Mercurierung** s. Quecksilberverbindungen, metallorganische  
**Mesyl-** s. Methysulfonsäure-  
**Methonderivate** von Aldehyden 3, 634  
**Methoxy-acrylsäuren**  
 — aus  
   Acetylen-carbonsäuren 1, 138  
**-carbonsäureester**  
 — Ausg. f.  
   Oxycarbonsäuren 2, 21  
**-lactone**  
 — aus  
   Ketocarbonsäuren 2, 215  
**-nitrile**  
 — Ausg. f.  
   Oxycarbonsäuren 2, 236  
**Methylalkohol** als Hilfsstoff 3, 187  
**o-Methylazoverbindungen**  
 — Ausg. f.  
   Indazole 2, 467  
**Methylen-derivate** (s. a. Formale)  
 — von Polyoxyverbindungen 2, 204;  
   3, 173  
**-diaryle**  
 — aus  
   Formaldehyd 1, 547; 3, 163  
 — Ausg. f.  
   Xanthene 3, 163  
**Methylformanilid** 1, 612; 2, 357, 694,  
   703, 714; 3, 692  
**Methylglykoside**  
 — aus  
   Acetobromzuckern 1, 218  
**Methylgruppen**  
 — aus  
   Oxymethylengruppen, acylierten 3, 55  
 —, Einführung von angularen — 1,  
   536; 2, 725a  
**O-Methylhydroxylamin** 3, 288, 381/2  
**Methylierung** (s. a. Aether, Ester)  
 — von  
   Aminen 2, 352; 3, 332  
   Hydroperoxyden 1, 232  
   Kernen, ar. 1, 547, 592, 596, 617,  
   672; 3, 661  
**Methylketone** (s. a. Acetylactone)  
 — aus  
   Carbonsäuren, Aufbau um 1 C-  
   Atom 2, 690  
    $\gamma$ -Chlorcrotylverbindungen 1, 225  
    $\alpha$ -Diazoketonen 3, 59/60  
    $\alpha$ -Halogenketonen 3, 63  
 — Ausg. f.  
    $\beta,\gamma$ -Aethylen- $\alpha$ -cyancarbonsäure-  
   ester 1, 573  
   Carbonsäureamide 1, 151/2;  
   2, 180/a  
   Carbonsäuren 1, 151; 2, 181;  
   3, 141  
 —, Abbau um 1 C-Atom 1, 237/8,  
   243; 3, 236/7  
   Carbonsäurethioamide 2, 181;  
   3, 141  
    $\beta$ -Diketone 1, 556, 579  
 — durch Abbau 2, 759  
**Methylmagnesiumjodid** als Hilfsstoff  
   2, 20  
**N-Methylmorpholin** als Hilfsstoff 2,  
   460  
**2-Methylpyrrole**  
 — Ausg. f.  
   2-Formylpyrrole 1, 159  
   2-Oxymethylpyrrole 1, 159  
**Methylsulfate** 2, 831/2, 839  
**Methylsulfonsäureester**  
 — aus  
   Alkoholen 1, 124  
   Phenolen 1, 123  
**Methyltetrasulfid** als Hilfsstoff 3, 491  
**Methylthiopyrimidine**  
 — Ausg. f.  
   Arylaminopyrimidine 2, 455  
**Michael-Addition** 2, 613/4  
**Miller** s. Doebner  
**Molekülverbindungen**, Spaltung  
   2, 841  
**Molybdänoxyd** 2, 798  
**Molybdänsulfid** 3, 53  
**Monosen**  
 — Ausg. f.  
   Biosen 3, 161, 203  
**Mozingo'sches Nickel** zur Ent-  
   schwefelung HC  $\nabla$  S.Ni  
**Müller** s. Sonn-Müller-Reaktion  
  
**Naphtaline**, hydrierte s. Tetralone  
**Naphtalinring** 1, 645, 748, 758, 778;  
   2, 704, 808; 3, 739  
**Naphtole**  
 — aus  
   Diazo-oxyden 2, 104  
**Naphtyridine** 1, 543  
**Natrium** HC  $\nabla$  CC, HC  $\nabla$  O,  
   CC  $\nabla$  O, CC  $\nabla$  O; 1, 51, 355;  
   2, 8, 37, 157, 240, 266, 555, 572,  
   579, 586/7, 710/1; 3, 2, 21, 128,  
   202/3, 500, 551a, 616, 669, 690,  
   747  
 —/fl. Ammoniak 1, 38, 59; 2, 589/90;  
   3, 4  
 —/Kalium 2, 770



(Natrium)-Amalgam 1, 20, 23, 39, 65;  
2, 6, 55, 62; 3, 32, 83, 610  
-äthylat 3, 702  
-amid CC  $\nabla$  O, CC  $\nabla$  Hal; 1, 512,  
606; 2, 341, 435, 463, 591/2, 725;  
3, 555, 595, 725  
-azid 1, 371; 3, 378, 402  
-bromat 3, 447  
-cyanid 1, 657/8; 2, 570; 3, 556/7,  
682/3  
-disulfid 1, 485; 2, 570  
-dithionit 3, 532 s. Hyposulfit  
-hydrid 3, 31  
-hydrogensulfid 2, 38, 561  
-hydrogensulfit 3, 628  
-hypochlorit s. Hypohalogenite  
-hyposulfit 1, 26, 360  
-jodid (s. a. Alkalijodide) 1, 422; 2,  
3, 121, 505; 3, 455  
-nitrit ON  $\nabla$  H, OC  $\nabla$  N, NN  $\nabla$  H  
(O), NC  $\nabla$  H(O), CC  $\curvearrowright$  CC,  
CC  $\nabla$  N; 2, 336, 342, 526, 810;  
3, 256, 397, 414, 598, 627, 720  
-pentacyan-ammin-ferroat 3, 298  
-peroxyd 3, 206  
-polysulfid 1, 486, 507  
-salz 1, 567; 2, 270, 315, 532, 562; 3,  
210, 228, 492, 524, 549  
-sulfid HN  $\nabla$  O; 1, 484, 497; 2, 38,  
54, 340, 562  
-sulfit 1, 15, 466, 488/9; 2, 5; 3, 523  
-thiosulfat 1, 487  
Nickel HN  $\nabla$  O, HC  $\searrow$  NC, HC  $\searrow$   
CC, HC  $\nabla$  Hal, HC  $\nabla$  S; 1, 397;  
2, 1, 32—4, 36, 411, 443, 620, 845;  
3, 54, 142, 350/1, 588  
—, platinisiert 3, 38, 55  
-Bismstein-Katalysator 1, 397  
-carbonyl 3, 588  
-sulfat 2, 705  
Niewland'sche Acetylierungs-  
methode 1, 177  
Nitramine  
— aus  
Aminen 3, 299  
—, Nitroparaffinen u. Formal-  
dehyd 3, 605  
Dinitroverbindungen 1, 24/5; 3, 15  
Nitrophenolen 3, 329  
N-Nitramine 1, 251  
Nitrate s. Salpetersäureester  
Nitrierung NC  $\nabla$  H(O)  
— von Phenolen über Carbonate 2,  
345  
Nitrile  
—, Alkylierung 1, 656; 3, 680  
— aus  
Aldehyden, Aufbau um 1 C-Atom  
2, 752; 3, 662

Carbonsäureamiden 1, 394/5; 2,  
472; 3, 405—7  
Carbonsäuren 3, 310, 338, 340,  
342  
 $\alpha$ -Ketocarbonsäureoximen 3, 662  
Oximen 1, 393  
— Ausg. f.  
Aldehyde 2, 226; 3, 190  
Amidine 1, 282; 2, 326/7, 729  
Amine 1, 51—4; 2, 68—70; 3, 37  
Carbonsäureamide 1, 135, 280;  
3, 126/7, 275  
Carbonsäureester 3, 196a, 200  
Carbonsäuren OC  $\nabla$  N  
Carbonsäurethioamide 2, 534/5  
 $\alpha$ -Cyancarbonsäureester 1, 563;  
3, 623  
 $\alpha$ -Cyanketone 2, 645, 652; 3, 623  
Iminoester 2, 154—6; 3, 127  
Ketimine 3, 573  
 $\beta$ -Ketocarbonsäureester 3, 574  
Ketone 1, 522—4, 618; 2, 605—7,  
699  
— spezielle außer Cyan-(verbin-  
dungen) s.  
Acylcyanide  
 $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -cyancarbonsäureester  
Alkylidencyanessigester  
Aminonitrile  
Benzylcyanid  
o-Carboxyphenylacetonitrile  
Dialkylaminoacetonitrile  
3-Dialkylaminopropionitrile  
Dialkylvinyl-alkylcyanessigester  
Diphenyl-oxybernsteinsäure-  
mononitril  
Methoxynitrile  
Oxynitrile  
Tetracyanocyclopropane  
Nitriloxyde  
— aus  
Hydroxamsäurechloriden 3, 411  
Nitrite s. Salpetrigsäureester, Alkyl-  
nitrit  
Nitroacridine  
— Ausg. f.  
Aminoacridine 1, 23  
 $\alpha,\beta$ -Nitroäthylenderivate  
— aus  
Pseudonitrositen 1, 766  
Nitroalkohole  
— aus  
Äthylenderivaten 2, 332; 3, 279  
Aldehyden u. Nitroparaffinen 1,  
511; 3, 559, 629  
Nitroamine s. Nitramine  
1-Nitroanthrapyridone 3, 720  
o-Nitrobenzaldehyde  
— Ausg. f.  
Acridine 3, 627



*N-Nitro-N'-2,4-dinitrophenylharnstoff* als Reagenz für Amine 2, 409

*Nitrodisulfide*

— Ausg. f.  
Aminodisulfide 3, 14

*2-Nitrohalogenide*

— aus  
Aethylenderivaten 1, 289

*Nitroharnstoffe*

— Ausg. f.  
Semicarbazide 2, 43

*Nitrokohlenwasserstoffe* (s. a. Nitroparaffine)

— Ausg. f.  
Aminoaldehyde 1, 162

*Nitromethylverbindungen*

— aus  
Aethylenderivaten 1, 535

*Nitrone* (s. a. N-Oxyde, Oxime, subst.) 1, 197—9

*Nitroparaffine* (s. a. Nitroverbindungen, aliphat.)

— Ausg. f.  
Nitramine 3, 605  
Nitroalkohole 1, 511; 3, 559, 629  
Nitropyrimidine, Hexahydro- 3, 314

*Nitrophenole*

— Ausg. f.  
Nitramine, ar. 3, 329

*o-Nitrophenole*, Ringöffnung 1, 622

*p-Nitrophenole*

— Ausg. f.  
Chinonchlorimide 1, 267

*Nitropyrimidine, Hexahydro-*

— aus  
Nitroparaffinen 3, 314

*Nitrosalpetersäureester*

— aus  
Aethylenderivaten 3, 279

*Nitrosamine* 1, 254, 346; 3, 246

— Ausg. f.  
Hydrazine, asymm. 1, 255; 2, 40

*Nitrosierung* 2, 342, 344; 3, 294

— von Ketonen s.  $\alpha$ -Isonitrosoketone

*Nitrosoacetanilid* zur Phenylierung 1, 604

*N-Nitrosochinoline*

— aus  
Chinolinen 1, 255

— Ausg. f.  
N-Aminochinoline 1, 255

*Nitrosoindole* 2, 385

*o-Nitrosophenole*

— aus  
Kohlenwasserstoffen 3, 298

*Nitrosoverbindungen* (s. a. Dinitrosoverbindungen)

— als Hilfsstoffe 2, 335, 467, 630

— aus  
Aminen 3, 98  
Hydroxylaminen 3, 761  
Nitroverbindungen 3, 761

— Ausg. f.  
Amine 1, 360; 2, 39  
—, sek. 3, 305  
Azomethine 1, 298  
Azoverbindungen 1, 265; 2, 302/3; 3, 252

Carbonsäureamide 1, 298

Cyanine 2, 383

Nitroverbindungen 3, 96

*Nitrosourethane*

— Ausg. f.  
Diazoverbindungen 3, 257

*Nitrosylchlorid* 3, 97

*Nitrothioäther*

— aus  
Aminothioäthern 3, 19

*Nitroverbindungen* (s. a. Dinitroverbindungen)

— aus  
Aminen 1, 114; 2, 131, 524; 3, 99  
Nitrosoverbindungen 3, 96

— Ausg. f.  
Alkylamine 3, 351  
Amine HN  $\uparrow$  O  
Azoverbindungen 1, 252; 3, 251  
Hydroxylamine 2, 265  
Ketone 1, 193; 2, 224  
Nitrosoverbindungen 3, 761

—, aliphat. (s. a. Nitroparaffine)

— — aus  
Kohlenwasserstoffen, aliphat. 1, 301/2

*Nitrylchlorid*

—, Anlagerung an die Kohlenstoff-Doppelbindung 1, 289

*Olefine* s. a. Aethylenderivate

*Olefinketten-Synthese* 1, 775; 2, 731, 821

*Onsäuren* s. Aldonsäuren

*Oppenauer-Oxydation* 1, 157/8

*Organometallverbindungen* (s. a. bei den einzelnen Metallen) 2, 578

*Orthoester*

— aus  
Iminoester-hydrochloriden 3, 178

*Osazone* 3, 326

— Ausg. f.  
Osootriazole 3, 254

*Osmiumtetroxyd* OC  $\downarrow$  CC

*Osone*

— Ausg. f.  
Pyrone 3, 143

*Osotriazole*

— aus

Osazonen 3, 254

*Oxalester-Synthese* 1, 557, 784; 2, 646, 689, 827; 3, 620, 622*Oxalsäure* als Hilfsstoff 1, 195; 3, 734*Oxalylchlorid* als Hilfsstoff 2, 507*Orazole* 2, 316; 3, 245

— aus

Acylaminoketonen 3, 170

 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 3, 170*Oxazolidin-dione* 1, 316*Oxazolone* 1, 313; 2, 654; 3, 325

— Ausg. f.

Glyoxalidone 3, 325

*Oxidverbindungen* (s. a. Aether)

— aus

Aethylenderivat 2, 164—6; 3, 132/3

Halogenhydrinen 2, 296; 3, 243

Peroxyden 2, 183

Schwefelsäureestern 2, 273

— Ausg. f.

Acetale 2, 150

Aldehyde 3, 144

Acetylenalkohole 2, 589

Alkohole 2, 59, 66, 584; 3, 122, 133, 550

Aminoalkohole 1, 277/8; 2, 317 bis 319

Furane, Dihydro- 2, 182

Glykole 1, 126; 2, 146, 151, 164

Ketone 2, 13

Lactone, Aufbau um 2 C-Atome

Oxyäther 3, 115, 118 [3, 554]

Oxymercaptane 1, 458

Oxynitrile 3, 565

Oxythioäther 2, 532; 3, 492

Thioäther, cyclische 3, 513

Trithiocarbonate 3, 512

— spezielle s.

Aethylenoxyd

Anhydrozucker

Glycidsäureester

*Oxime* (s. a. Nitron, N-Oxyde)

— aus

Aldehyden 1, 318; 3, 327

Ketonen 2, 372, 384

— Ausg. f.

Acetale 2, 227

Aethylenderivate 3, 746

Amine 1, 20; 2, 37, 47; 3, 20, 38

Asparaginsäuren, subst. 1, 153

Carbonsäureamide 3, 142

1,1-Dinitroverbindungen 3, 273

Ketone 1, 200

Nitrile 1, 393

— spezielle m. a. W. s.

Sulfonyloxime

—, *hydroaromatische*

— —, Ausg. f.

Amine, ar. 2, 778

—, *subst.*

— — aus

Hydroxylaminen, subst. 3, 403

*Oximinolactone*

— aus

Acetyllactonen 3, 398

*Oxindole* 1, 361; 2, 741

— Ausg. f.

Isoindigoverbindungen 2, 632

*Oxomalonsäureester*

— Ausg. f.

 $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren 3, 567

Aryloxymalonsäureester 3, 567

*Oxoverbindungen*

— aus

Aminen 2, 228

Glycidsäureestern 3, 77

Halogeniden 2, 265

Hydrazonen 2, 234

Hydroxylaminen, subst. 2, 265

Oxyverbindungen OC  $\uparrow$  H

Ozoniden 1, 141/2

Semicarbazonen 1, 195/6; 2, 225, 231; 3, 185

— Ausg. f.

Aethylenderivate 1, 615, 669/70; 2, 485, 659, 798

Amine 1, 354—6, 634; 2, 388, 390, 394; 3, 301, 350

 $\alpha$ -Aminocarbonsäuren 1, 568; 3, 556, 610

Glycidsäureester 1, 634; 3, 681

Kohlenwasserstoffe HC  $\nabla$  O

Tetracyan-cyclopropane 3, 684

—, *Derivate:*

Hydrazone

Methonderivate

Oxime

Semicarbazone

Thiuroniumsalze von Bisulfitverbindungen

Xanthene, Octahydro-

— spezielle s.

Aldehyde

Chinone

Ketone

Kohlehydrate

Oxy-aldehyde

Oxyketone

*Oxyacetylene* s. Acetylenalkohole*Oxyäther*

— aus

Oxidverbindungen 3, 115, 118

 $\beta$ -Oxyäthyl-äther 3, 234 $\beta$ -Oxyaldehyde (s. a. Aldole)

— Ausg. f.

 $\gamma$ -Lactone 1, 518

- $\delta$ -Oxyaldehyde  
 — aus  
 $\delta$ -Lactonen 1, 78  
*o*-Oxyaldehyde  
 — aus  
 Phenolen 1, 621; 3, 667  
*Oxyamine* s. Aminoalkohole  
*Oxyaminocarbonsäuren*  
 —, Acetylierung der Hydroxylgruppe  
 1, 183  
 $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -aminocarbonsäuren  
 — aus  
 $\alpha,\beta$ -Aethylencarbonsäuren 1,  
 498/9  
*Oxyanthracene*, subst.  
 — aus  
 Anthrachinonen 1, 509  
*Oxycarbonsäureamide*  
 — aus  
 Lactonen 3, 24, 264  
 $\alpha$ -Oxycarbonsäureamide  
 — aus  
 $\alpha$ -Oxycarbonsäuren 1, 303  
 $\alpha$ -Oxycarbonsäureester (s. a.  $\alpha$ -Aryl-  
 oxycarbonsäureester)  
 — aus  
 Ketonen 2, 596  
 $\beta$ -Oxycarbonsäureester  
 — aus  
 Ketonen 1, 677  
*Oxycarbonsäurehydrazide*  
 — Ausg. f.  
 Lactone 3, 191  
*Oxycarbonsäuren*  
 — aus  
 Lactonen 3, 116  
 Methoxycarbonsäureestern 2, 21  
 Methoxynitrilen 2, 236  
 — spezielle s.  
 $\alpha,\beta$ -Acetylen-oxycarbonsäuren  
 Aldonsäuren  
 $\alpha$ -Aryl- $\alpha$ -oxycarbonsäuren  
 Diphenyloxybernsteinsäure-  
 mononitril  
 $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -aminosäuren  
 4-Oxy-2-naphtoesäuren  
 $\alpha$ -Oxycarbonsäuren (s. a. Benzil-  
 säuren)  
 — aus  
 Carbonsäuren 1, 451  
 $\alpha$ -Dihalogenketonen 3, 204  
 $\alpha$ -Halogen-carbonsäuren 1, 451  
 Ketonen 1, 516  
 — Ausg. f.  
 Aldehyde 1, 249  
 $\alpha$ -Oxycarbonsäureamide 1, 303  
 $\beta$ -Oxycarbonsäuren  
 — aus  
 Oxoverbindungen, Reformatski-  
 Synthese  $\text{CC} \downarrow \text{OC}$ , Zn.  
 4-Oxycinnoline 2, 301  
*Oxydation* OH, ON, OS, OC  
 —, elektrolitische 3, 146, 244  
 —, katalytische in der Dampfphase  
 1, 235  
 —, partielle von Alkoholen zu Keto-  
 nen 2, 292  
*N-Oxyde* (s. a. Nitrone, Oxime,  
 subst.) 2, 129; 3, 95/a, 450  
 — Ausg. f.  
 Halogenide 3, 450  
 — spezielle s.  
 Cinnolinoxyde  
*Oxydiene*  
 — Ausg. f.  
 $\beta,\gamma$ -Aethylen-1,4-bromketone 2,  
 487  
*o*-Oxy- $\beta$ -diketone  
 — aus  
 Acoxyketonen 3, 595  
 $\alpha$ -Oxyhalogenide s. Halogenhydrine  
*Oxyketone*  
 — spezielle s.  
 $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -diketone  
 $\alpha$ -Oxymethylenketone  
 Phenolketone  
 $\alpha$ -Oxyketone (s. a. Acyloine)  
 — aus  
 Carbonsäureestern u. Ketonen 2,  
 586  
 Carbonsäuren, Aufbau um 1 C-  
 Atom 1, 626  
 $\alpha$ -Diazoketonen 1, 626; 2, 230  
 $\alpha$ -Isonitrosoketonen 2, 145  
 Ketonen 2, 145  
 — Ausg. f.  
 Acetylglykole 2, 591  
 Glykole 2, 63  
*Oxymercaptane*  
 — aus  
 Oxidoverbindungen 1, 458  
 —, Isopropylidenderivate 1, 468  
 $\alpha$ -Oxymethylencarbonsäureester  
 — aus  
 Carbonsäureestern 2, 641; 3, 245  
*Oxymethylengruppen*, acylierte  
 —, Ausg. f.  
 Methylgruppen 3, 55  
 $\alpha$ -Oxymethylenketone  
 — aus  
 Ketonen 2, 643, 725a  
 — Ausg. f.  
 $\alpha$ -Aminomethylenketone 2, 725a  
 —, Spaltung 2, 725a; 3, 94  
*Oxymethylierung* 1, 510, 575; 2, 588  
 2-Oxymethylpyrrole  
 — aus  
 2-Methylpyrrolen 1, 159  
*Oxynaphtochinone* 1, 581  
 4-Oxy-2-naphtoesäuren 1, 645



**Oxynitrile**

— aus

Oxidoverbindungen 3, 565

 $\alpha$ -Oxynitrile s. Cyanhydrine

4-Oxypyrazole, subst. 2, 492

 $\alpha$ -Oxypyrrole

— aus

5-Brompyrrol-2-carbonsäuren 1, 227

Oxysilane, Polymerisation 3, 111

5-Oxysteroide 2, 66

14-Oxysteroide

— aus

Steroiden 3, 132

Oxysulfonsäuren 1, 461

## Oxythioäther

— aus

Oxidoverbindungen 2, 532; 3, 492

## Oxyverbindungen

— aus

Kohlenwasserstoffen 2, 173

Peroxyden 2, 1

— Ausg. f.

Amine, sek.

Oxoverbindungen OC  $\uparrow$  H

— spezielle m.a.W.s.

Alkohole

Dioxychinone

Phenole

Ozon OC  $\downarrow$  CC; 1, 115, 193; 2, 494

Ozonide 1, 141—3

— aus

Aethylenderivat 1, 141, 143; 2, 167

**Palladium**, Katalysatoren HC  $\downarrow$  OC,  
 HC  $\nabla$  O, HC  $\nabla$  Hal, CC  $\uparrow$  H; 1,  
 30, 37, 75, 91, 353; 2, 801

-Bariumsulfat 1, 76, 99—101; 3, 46, 132, 704

-Calciumcarbonat 2, 35

-Kohle CC  $\uparrow$  H; 1, 13/4, 216, 761; 2, 49; 3, 1, 20, 46/7, 56, 709

-Stromtiumcarbonat 1, 606

Papain als Hilfsstoff 3, 188, 330

Paraffine, Nitrierung 1, 301/2

Peptide (s. a. Phosphorylierung) 2, 426

Peraktivin s. Dichloramin-T

Perchlorsäure 1, 76, 183, 712; 3, 171

Peressigsäure 3, 95

Perester 3, 205

Perinaphthindanone 1, 759

Perjodat 1, 241; 2, 299; 3, 238

Perjodsäure OC  $\nabla$  C; 3, 136

Perkin-Claisen-Knoevenagel-

Synthese von  $\alpha,\beta$ -Aethylen-  
 derivaten CC  $\nabla$  OPermanganat OC  $\nabla$  H; 1, 145, 236, 269, 492; 3, 156

Peroxyd-Effekt 2, 486; 3, 496

Peroxyde (s. a. Acylperoxyde)

— als Hilfsstoff s. Acetyl-, Benzoyl-  
 peroxyd, Ascaridol

— aus

Kohlenwasserstoffen 1, 132

— Ausg. f.

Alkohole 1, 15/6

Ketone 1, 246

Oxidoverbindungen 2, 183

Oxyverbindungen 2, 1

— spezielle s.

Enolperoxyde

Perrier-Verfahren bei der Friedel-  
 Crafts-Synthese 2, 748

Persulfat 1, 131

Pfitzinger-Borsche-Synthese 1, 555;  
 2, 602—4, 761; 3, 570—2

Phenanthrenring: 1, 606, 668, 745;  
 2, 811; 3, 760

Phenanthridine 2, 674, 789

Phenanthroline, 2-Chlor-

— aus

Phenanthrolonen 2, 529

Phenanthrolone 2, 264

— Ausg. f.

Phenanthroline, 2-Chlor- 2, 529

Phenazine 3, 346, 410

Phenol als Hilfsstoff 1, 350, 383; 3,  
 384—6

## Phenoläther

— aus

Halogeniden 1, 201; 3, 209

— Ausg. f.

Phenolester 1, 234

—, Spaltung HO  $\nabla$  C

## Phenole

— aus

Aminen 2, 229

Chinonen 1, 83

Diazoniumsulfaten 1, 194

Diazo-oxyden 2, 104

Diennonen 3, 597

Phenoläthern HO  $\nabla$  C

Ringketonen 2, 766; 3, 707, 709

— Ausg. f.

Amine, sek. 1, 341; 2, 407; 3,  
 343/4

Chinone 1, 173

Cyanäthyläther 2, 157

Dinitrosoverbindungen 2, 344

Phenolketone 1, 577, 618

Urethane 3, 216

— Derivate:

Mesylderivate 1, 123

Schwefelsäureester 1, 121

— spezielle m.a.W.s.

Alkylphenole

o-Allylphenole

Aminophenole



- (Phenole, spez.)  
 Arylazophenole  
 Dioxyaryltrioverbindungen  
 Hydrochinone  
 Nitrophenole  
 o-Nitrosophenole  
 Oxynaphthochinone  
*Phenolester*  
 — aus  
   Phenoläthern 1, 234  
 — Ausg. f.  
   Phenolketone 1, 537/8; 2, 623  
*Phenolketone*  
 — aus  
   Phenolen 1, 577, 618; 2, 681  
   Phenolestern 1, 537/8; 2, 623  
 — Ausg. f.  
   Alkylphenole 1, 69  
*p-Phenylazophenyl-polyacylglykose* 3, 176  
*Phenylcyanocarbonsäureester*  
 — aus  
   Benzylcyanid 1, 647  
*Phenylhydrazin* als Hilfsstoff 2, 2  
*Phenylhydrazone* (s. a. Hydrazone)  
 — aus  
   Azomethinen 1, 357  
*Phenylierung* s. Austausch von Wasserstoff gegen Phenyl  
*Phenylisocyanat* als Hilfsstoff 2, 781  
*Phenylketone*  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäureamide 2, 463, 725  
*Phosgen* als Hilfsstoff 2, 506; 3, 469  
*Phosphate* 3, 765  
*Phosphazoverbindungen*  
 — Ausg. f.  
   Carbonsäureamide 3, 339  
*Phosphine* 1, 503  
*Phosphinsäuren* s.  $\alpha, \beta$ -Aethylenphosphinsäuren  
*Phosphinsulfide*  
 — aus  
   Halogeniden 3, 546  
*Phosphoniumjodid* 2, 138; 3, 25  
*Phosphor* 1, 73, 426; 3, 11  
*-halogenide* HalC  $\uparrow$  O, CC  $\uparrow$  O; 1, 127, 402, 416, 467, 612; 2, 472, 479/80, 673/4, 703; 3, 163, 341, 400, 407, 439, 479, 536, 668  
*-pentasulfid* 2, 549; 3, 528  
*-pentoxyd* 1, 394; 2, 675, 783—6; 3, 405/6  
*Phosphorsäure* 1, 179, 234, 279, 340, 745; 2, 51, 676; 3, 79, 192, 340, 643—5, 736  
*Phosphorsäureester* 1, 127; 2, 136-9, 315  
 — aus  
   Halogeniden 3, 217

- Phosphorverbindungen, metallorganische* 3, 764  
*Phosphorylierung*  
 — von  
   Aminen 2, 314, 481; 3, 263  
   Oxyverbindungen 2, 315; 3, 263  
   Peptiden 2, 138  
*Phtalazine* 3, 335  
*Phtalazone*  
 — aus  
   Halogenphtaliden 3, 369  
*Phtalide* s. a. Halogenphtalide 1, 567  
 — Ausg. f.  
   o-Aldehydocarbonsäuren 3, 154  
   o-Carboxyphenylacetonitrile 3, 558  
   2-Halogenphtalide 3, 154  
*Phtalimide* 1, 332/3; 2, 454  
 — Ausg. f.  
   Amine, prim. 2, 454, 651; 3, 23, 334, 363  
 —, subst.  
 — aus  
   p-Toluolsulfonsäureestern 2, 362  
*Na-Phtalimidomalonester* 1, 644  
*Phtalonitril*  
 — Ausg. f.  
   Dithio-isoindigo 1, 525  
*Phtaloylchlorid* als Hilfsstoff 1, 423  
*Phtalpersäure* als Hilfsstoff 2, 165/6, 279; 3, 132  
*Phtalsäure* als Hilfsstoff 1, 196  
*Phtalsäureanhydrid* als Hilfsstoff 1, 744  
*Picrylsulfonate* 3, 770  
*Piperidinring* 2, 399, 474, 637, 671; 3, 373, 717  
*-Öffnung* 3, 479  
*Piperidone* 3, 721  
 *$\alpha$ -Piperidyl-carbinole* 3, 373  
*Platin-Katalysatoren* HC  $\downarrow$  NC, HC  $\downarrow$  CC, HC  $\uparrow$  O; 1, 102; 2, 477, 767; 3, 67, 373  
*Poly-acetale*  
 —, partielle Verseifung von 2, 19  
*-alkohole*  
 — aus  
   Kohlehydraten 2, 64  
*-aryle* (s. a. Diaryle) 1, 652, 727  
*-halogenalkane* als Hilfsstoffe 2, 314; 3, 263  
*-halogenide* 3, 586/7  
*Polymerisation* v. Oxyasilanen 3, 111  
*Polymerisationsinhibitoren* s. Pyrogallol  
*Poly-nitroverbindungen*  
 —, partielle Reduktion von —  
   1, 24/5; 2, 38  
*-saccharide*  
 —, Abbau 1, 8; 2, 284

- (Poly)-sulfide 3, 491  
 — Ausg. f.  
 Thiohalogenide 3, 419
- Ponndorf s. Meerwein-Ponndorf-Reaktion
- Ponzio-Reaktion 3, 273
- Prey, Aetherspaltung 1, 9
- Pseudonitrosite 1, 193, 292  
 — Ausg. f.  
 $\alpha, \beta$ -Nitroäthylenderivate 1, 766
- Pseudothiuroniumsalze s. Thiuroniumsalze
- Pteridine 2, 398
- Purdie's Reagenz (Methyljodid und Silberoxyd) OC  $\nabla$  Hal.  $Ag_2O$
- Purine (s. a. Xanthine)  
 — aus  
 Glyoxalinen 2, 440  
 Pyrimidinen 1, 398/9
- Pyranring 2, 663; 3, 676  
 — aus  
 Furanring 3, 732  
 -Öffnung 1, 436; 3, 121, 474, 676
- Pyrazine (s. a. Diketopiperazine, Chinoxaline) 1, 345; 3, 347
- Pyrazol-o-dialdehyde 1, 532
- Pyrazole 2, 368, 403; 3, 283  
 — spezielle m. a. W. s.  
 4-Alkylaminoantipyrene  
 4-Oxypyrazole
- Pyrazolenine 1, 533
- Pyrazoloncarbonsäuren  
 — aus  
 Pyrazolonen 1, 530
- Pyrazolone 3, 268
- Pyrazolring 2, 368, 403
- Pyridine (s. a. Piperidine, 4-Thiopyridone)  
 — Ausg. f.  
 Naphtyridine 1, 543  
 —, Einführung von C-Substituenten in die 4-Stellung 1, 576  
 —, Substituentenaustausch 1, 205, 380  
 —, 2,6-Dichlor-  
 — aus  
 Glutarsäureimiden 3, 471
- Pyridinhydrochlorid als Hilfsstoff HO  $\nabla$  C
- Pyridiniumsalze (s. a. Ammoniumsalze, quartäre)  
 — Ausg. f.  
 Aldehyde 1, 197—9  
 Carbonsäuren 1, 789; 2, 833  
 Thioäther 3, 516  
 —, lösliche Form von Azofarbstoffen 1, 788  
 — spezielle s.  
 4-Alkylthiopyridiniumsalze
- Pyridinring (s. a. Chinolinring) 1, 531, 542; 2, 658, 785; 3, 612, 642  
 — aus  
 Cyclopentanring 2, 333  
 -Öffnung 3, 357  
 —, Tetrahydro- 1, 600/1
- Pyridone 1, 574
- Pyrimidine  
 — aus  
 Dihydrotriazinen 1, 765  
 — spezielle s.  
 Alkylamino-pyrimidine  
 Arylamino-  
 Glycosidamino-  
 Guanidino-  
 Methylthio-  
 Nitrohexahydro-  
 Thiouracile  
 Uracilring
- Pyrimidinring 2, 381/2, 440, 468/9; 3, 269  
 — aus  
 Amidinen 1, 314, 605; 2, 373—6, 381, 434; 3, 321  
 Guanidinen 1, 344; 2, 369
- Pyrimido[4,5-b]pyrazine (s. a. Pteridine) 3, 347
- Pyrindole s. Indolizine
- Pyrogallol 1, 459
- Pyrolyse s. Decarboxylierung, Dehydrierung
- Pyrone 2, 298  
 — aus  
 Osonen 3, 143  
 —, Hydrierung 2, 83
- Pyronring-Öffnung 3, 76
- Pyrrocoline s. Indolizine
- Pyrrrole  
 — aus  
 Pyrrolinen 1, 397  
 — spezielle s.  
 5-Brompyrrol-2-carbonsäuren  
 2-Formylpyrrole  
 2-Oxymethylpyrrole  
 Carbonsäuren 1, 756, 758—61; 2,  $\alpha$ -Oxypyrrole
- Pyrrolidine 1, 327/8; 2, 473; 3, 413  
 —, 4,5-Diketo- 3, 611
- 2-Pyrrolidone, N-subst. 3, 303
- Pyrroline 3, 412  
 — Ausg. f.  
 Pyrrole 1, 397
- Pyrrolring 1, 335/6, 397, 587; 2, 377; 3, 333
- Pyryliumsalze 1, 603; 2, 541  
 — Ausg. f.  
 Flavonole 2, 279
- Quecksilber 1, 699  
 -(II)-acetamid 2, 201

- (Quecksilber)-(II)-acetat 1, 668  
 -bromid 1, 446  
 -(I)-chlorid 2, 274  
 -(II)-chlorid 3, 423, 426  
 -oxyd 1, 615; 3, 255, 403, 425, 483/4  
 -sulfat 2, 540  
 Quecksilberverbindungen als Hilfsstoffe OC  $\uparrow\uparrow$  CC  
 —, metallorganische 1, 456, 498 bis 500, 505; 2, 575/6  
 — — aus  
   Sulfinsäuren 2, 581; 3, 549  
  
 Raney-Nickel s. Nickel  
 Razemate (s. a. Stereoisomere), Spaltung 2, 841  
 —, Spaltung durch Chromatographie 2, 842  
 Reduktion (s. a. Hydrierung)  
 —, elektrolytische 1, 63, 77, 252, 292; 2, 88  
 —, partielle  
 — — von Polynitroverbindungen 1, 24/5; 2, 38; 3, 16  
 —, selektive  
 — — von Nitroazoverbindungen 1, 19  
 Reformatski-Synthese 1, 690—4; 2, 737, 801, 827  
 Reimer-Tiemann'sche Aldehydsynthese 2, 714; 3, 670  
 Rhodanide s. Thiocyanate  
 Rhodanin, Synthese mit 3, 662  
 Rickert s. Alder  
 Ring- s. a. Cyclo-  
 Ringalkohole, stereoisomere  
 — aus  
   Ringketonen 2, 62, 65  
 Ringe s. Isocyclen, Heterocyclen  
 —, Dihydro-dialkoxy-, Abspaltung der Alkoxygruppen 1, 739  
 Ringerweiterung 1, 293, 539—41; 2, 333/4; 3, 578/9, 732  
 Ringketone (s. a. Cyclone) 2, 697, 801  
 — aus  
   774, 784, 796, 801; 3, 736  
   Dicarbonsäuren 1, 782; 2, 824—6  
 — Ausg. f.  
   Kohlenwasserstoffe, ar. 2, 803; 3, 709  
   Phenole 2, 766; 3, 707, 709  
   Ringalkohole, stereoisomere 2, 62, 65  
   Tetrazole 2, 334  
 —, Ringöffnung 3, 580  
 —, vielgliedrige 1, 770/1  
 Ringöffnung  $\bigcirc$   
 — bei O-Heterocyclen 2, 520  
 — bei S-Heterocyclen 2, 114  
  
 —, oxydative 2, 174/5; 3, 136  
 Ringschluß  $\bigcirc$   
 —, oxydativer bei Friedel-Crafts-Synthesen 2, 754  
 Ringverengung 1, 783; 2, 235  
 Rongalit 2, 573  
 Rosenmund-Zetsche, Hydrierung v. Säurechloriden 1, 99—102  
 Rutheniumdioxyd 3, 45  
  
 Saccharide s. Kohlehydrate  
 Säurederivate s. Carbonsäure-, Sulfonsäure-derivate  
 Salpetersäure als Hilfsstoff 1, 103; 2, 185  
 Salpetersäureester (s. a. Nitrosalpetersäureester) 2, 132, 339; 3, 101  
 — Ausg. f.  
   Acetate 3, 186  
   —, Spaltung 2, 3/4; 3, 1  
 Salpetrigsäureester  
 — aus  
   Alkoholen 3, 97, 100  
 Salze Het  
 Sandmeyer-Reaktion HalC  $\uparrow\uparrow$  N  
 Sauerstoff 2, 485; 3, 145, 253, 705  
 Schiff'sche Basen s. Azomethine  
 Schmidt-Reaktion 1, 362  
 Scholl'scher Fluorenon-Ringschluß 2, 754  
 Schwefel CC  $\uparrow\uparrow$  H; 1, 162; 2, 181; 3, 139, 141, 401  
 Schwefeldioxyd 1, 341, 396; 463; 3, 343, 763  
 Schwefelsäureester 3, 231  
 — aus  
   Alkoholen 1, 122; 2, 133  
   Phenolen 1, 121  
 — Ausg. f.  
   Aethylenderivate 1, 740  
   Alkohole 1, 122  
   Oxidoverbindungen 2, 273  
   Sulfonsäuren 1, 466  
 Schwefeltrioxyd zur Sulfonierung 1, 460  
 Schwefelwasserstoff 1, 19; 2, 534/5; 3, 122  
 Schwenk s. Willgerodt-Umlagerung  
 Seitenketten, Abspaltung von — 3, 78  
 —, Einführung von — in ar. Kerne 2, 601  
 -Oxydation OC  $\uparrow\uparrow$  C  
 Selen CC  $\uparrow\uparrow$  H; 3, 759  
 Selenazole 2, 580; 3, 537  
 —, polycyclische 2, 773  
 Selendioxyd OC  $\uparrow\uparrow$  H; 2, 144, 172, 288; 3, 602



*Selenide*

— aus

Selenolen 3, 547

— Ausg. f.

Diselenide 3, 533

*Selenocyanate* 3, 544*Selenisochromane* 2, 562*Selenole*

— aus

Halogeniden 3, 547

— Ausg. f.

Selenide 3, 547

*Selenophenring* 1, 507*Seltene Erden* 2, 824/5*Semicarbazide*

— aus

Nitroharnstoffen 2, 43

*Semicarbazone* 1, 319, 323; 2, 379, 401

— Ausg. f.

Oxoverbindungen 1, 195/6; 2, 225, 231; 3, 185

*Silane* 3, 442, 534/5, 542, 545

— spezielle s.

Halogensilane

Oxysilane

*Silber* 1, 699; 3, 33

-Kupfer 1, 155

-acetat 1, 221; 3, 754

-benzoat 1, 146

-carbonat 1, 218—20; 3, 218

-chlorid 3, 293

-fluorid-Kupfer 3, 436

-nitrat 2, 216; 3, 219

-nitrit 1, 372

-oxyd OC  $\nabla$  Hal; 1, 190, 627—9; 2, 141; 3, 112, 147, 176*Silbersalzabbau* 1, 453/4; 3, 489*Silbersalze* 2, 260—2; 3, 88, 93, 217*Silicate* s. Kieselsäureester*Siliciumdioxid-Aluminiumoxyd* 3, 78, 585

-Bariumoxyd 3, 727

*Skita'sche Regel* 2, 47*Skraup'sche Chinolin-Synthese*

1, 590; 2, 676; 3, 646, 648

*Sonn-Müller-Reaktion* 1, 72; 2, 122*Spaltung* (s. a. Verseifung)

— von

Acetalen 1, 290; 2, 19, 22/3, 28, 33/4; 3, 711

Aethern HO  $\nabla$  C

Mercaptalen 2, 274

Razematen durch Chromatographie 2, 842

—, oxydative der Kohlenstoff-Kette 1, 386; 3, 238

—, partielle von Acetalen 2, 19

—, reduktive 1, 547

*Stellungswechsel* von Substituenten

cycl. Verbindungen 2, 628; 3, 591

*Stereoisomere* (s. a. Razemate),

Trennung 3, 330

*Steroide* (s. a. Oxysteroide)

— Ausg. f.

14-Oxysteroide 3, 132

—, Glykoside 1, 219; 2, 201

—, Schwefelsäureester 1, 122

*Stickstoffoxyde* (s. a. N-Oxyde) als Hilfsstoffe 1, 160/1; 3, 148, 191, 273*Stickstoffpentoxyd* 2, 132*Stickstoffwasserstoffsäure* 1, 338/9, 362

-Lösung, Herstellung 2, 334

*Stilbazole* 2, 667*Stilbene* 1, 772*Stobbe-Kondensation* 2, 647*Styrylheterocyclen* 1, 585, 602; 2, 665, 667/8, 684/5; 3, 156, 639, 662*Substituenten*, cycl. Verbindungen, Stellungswechsel 2, 628; 3, 591*Substitution* (s. a. Austausch)

—, asymm. 2, 340

*Succinoxyderivate*, Schutz der Hydroxylgruppe 2, 292*Sulfaminsäuren* 3, 261

— Ausg. f.

Aminosulfonsäuren 3, 504

*Sulfanilyl-amidine* 2, 457

-amine

— aus

Acetylsulfanilylaminen 1, 31, 36; 2, 52, 311

Aminen 1, 276; 2, 311/2; 3, 262

-guanidine 2, 457

*Sulfate* s. Schwefelsäureester*Sulphydrilverbindungen* s. Mercaptane*Sulfidalkohole* 1, 482

— aus

Alkylphenacylsulfiden 1, 44

*Sulfide* s. Thioäther*Sulfinsäuren*

— aus

Sulfonsäurechloriden 2, 5, 581

— Ausg. f.

Quecksilberverbindungen, metallorganische 2, 581; 3, 549

Sulfone 2, 542, 556, 563—6; 3, 510, 527

Sulfonsäureamide 1, 269

*Sulfit* 2, 229; 3, 193*Sulfite* s. Schwefligsäureester*Sulfochloride* s. Sulfonsäurechloride*Sulfonamide* s. Sulfonsäureamide*Sulfonamidocarbonsäuren* 3, 180

— aus

Aminocarbonsäuren 1, 271



## (Sulfonamidocarbonsäuren)

— Ausg. f.

Cyansulfonylchloride 2, 480

Sulfonate als Hilfsstoffe 2, 326

## Sulfone

— aus

Chinonen 2, 533, 542

Dienen 1, 459, 713

Hydrazonen 1, 615

Sulfinsäuren 2, 542, 556, 503—6;  
3, 510, 527

Sulfonsäurechloriden 2, 555, 567

Thioäthern 1, 115, 117, 492; 2,  
542, 558; 3, 502

— spezielle s.

1,3-Ketosulfone

Sulfonylcarbonsäuren u. -ester

—, cyclische

— aus

Thioäthern 3, 105

Sulfoniumsalze 1, 790; 2, 836

Sulfonsäure-amide als Hilfsstoffe 3,  
342

— aus

Halogeniden 1, 377; 2, 459

Kohlenwasserstoffen 3, 511

Sulfinsäuren 1, 269

Sulfonsäurechloriden NS †† Hal

Sulfonsäuren 2, 307

Thioäthern 3, 420

— Ausg. f.

Amine 1, 34

—, sek. 2, 428, 459; 3, 21/2

N-Halogensulfonsäureamide 3,  
259

Sulfonsäureamidine 2, 357

— spezielle s.

Acetylsulfanilylamine

Sulfanilylamine

Sulfonylaminocarbonsäuren

Taurinamide

## -amidine

— aus

Sulfonsäure-amiden 2, 357

-chloriden 1, 272

— Ausg. f.

Halogenide 3, 488

## -chloride (s. a. Cyansulfonylchloride)

— aus

Kohlenwasserstoffen 2, 538; 3,  
511

Mercaptanen 3, 418

Sulfonsäuren 1, 402

Thioäthern 3, 420

— Ausg. f.

Mercaptane 3, 30

Sulfinsäuren 2, 5, 581

Sulfone 2, 555, 567

Sulfonsäure-amide NS †† Hal

-amidine 1, 272

-ester 2, 567

-fluoride 3, 482

-hydrazide

-imide 1, 273

-iminoester 1, 270

-ester (s. a. Methyl-, p-Toluol-  
sulfonsäureester) 2, 262

— aus

Sulfonsäurechloriden u. Aethern  
2, 567

—, Verseifung 2, 6, 7

-fluoride

— aus

Sulfonsäurechloriden 3, 482

-imide

— aus

Sulfonsäurechloriden 1, 273

-iminoester

— aus

Sulfonsäurechloriden 1, 270

Sulfonsäuren (s. a. Austausch)

— aus

Disulfiden 1, 119

Mercaptanen 1, 120

Schwefelsäureestern 1, 466

— Ausg. f.

Sulfonsäurechloride 1, 402

— spezielle s.

Amino-sulfonsäuren

Arylamino-

Oxy

Sulfonyl-carbonsäureester 2, 566

-carbonsäuren 2, 556

-ketone s. Ketosulfone

Sulfopersäure 3, 98/9

## Sulfoxyde

— aus

Thioäthern 1, 116

— Ausg. f.

Sulfolimine 1, 268

Sulfurylchlorid 1, 463; 3, 429, 441  
bis 443, 509

## Sulfolimine

— aus

Sulfoxyden 1, 268

Sydnone 3, 331

Tanasescu s. Lehmstedt

Taurinamide 2, 310; 3, 24

## Telluride

— aus

Telluroniumsalzen 2, 843

Tellurisochromane 2, 562

Telluroniumsalze 2, 573

— Ausg. f.

Telluride 2, 843

Tellurverbindungen, organische 1,  
497, 502Terpene, katalytische Oxydation 1,  
235

*Tetraaryl-divinyl-carbeniumsalze*  
2, 669

*Tetracyanocyclopropane*

— aus

Oxyverbindungen 3, 684

*Tetrathionat* 2, 531

*Tetrazole*

— aus

Ringketonen 2, 334

*Thalliumverbindungen* 3, 541

*Thia-* s. a. *Thio-*

*Thiadiazine* 2, 536

*Thiamine*

— Ausg. f.

Thioäther 3, 503

*Thianaphtene* (s. a. *Thioindoxyle*) 3,  
758a

*1,4-Thiazanring* 3, 280

*Thiazinring* 2, 546, 557, 560

— aus

Thiazolring 2, 608

*Thiazole*

— aus

Aminothiazolen 1, 92

Mercaptothiazolen 1, 103

—, *polycyclische* 2, 773

*Thiazolidinring* 2, 543

-*Oeffnung* 3, 662

*Thiazolinring* 1, 490

*Thiazoliumsalze*, Ausg. f. *Cyanine*

*Thiazolring* SC † Hal; 1, 464/5; 2,  
569; 3, 509, 530

— Ausg. f.

Thiazinring 2, 608

-*Oeffnung* 2, 608

*Thienoimidazole* 3, 365

*Thio-* s. a. *Thia-*

*Thioacetale* s. *Mercaptale*

*Thioäther*

— aus

Aethern 2, 541

Aethylenderivaten 3, 496, 498/9,  
502

Aminen 3, 518

Halogeniden SC † Hal

Kohlenwasserstoffen 3, 505

Mercaptanen 1, 471, 479—83; 2,  
544/5; 3, 518

Pyridiniumsalzen 3, 516

Thiaminen 3, 503

Thiochloriden 2, 542

— Ausg. f.

Kohlenwasserstoffe 2, 112—4

Mercaptane 1, 38

Sulfone 1, 115, 117, 492; 2, 542,  
558; 3, 502

—, *cyclische* 3, 105

Sulfonsäure-amide u. -chloride 3,  
420

Sulfoxyde 1, 116

— spezielle s.

Alkylphenacylsulfide

4-Alkylthiopyridiniumsalze

Aminothioäther

Dioxyarylthioverbindungen

2-Halogenthioäther

Nitrothioäther

Oxythioäther

Sulfidalkohole

—, *cyclische*

— aus

Oxidverbindungen 3, 513

—, *symm.* 2, 570

— aus

Mercaptanen 3, 418

*Thioamide* s. *Carbonsäurethioamide*

*Thiobarbitursäuren* 2, 549

*Thiocarbaminsäureester*

—, S-Alkylierung 3, 519

— aus

Thiocyanaten 2, 153

*Thiocarbimide* s. *Isothiocyanate*

*Thiocyanate*

— aus

Aminen 1, 470

— Ausg. f.

Disulfide 2, 530

Mercaptane 2, 54

Thioäther 2, 568

Thiocarbaminsäureester 2, 153

*Thioformamide*

— aus

Aminen 1, 398/9; 3, 393

*Thiohalogenide*

— aus

Polysulfiden 3, 419

— Ausg. f.

Thioäther 2, 542

*Thioharnstoff* als Hilfsstoff 3, 513

*Thioharnstoffe* (s. a. *Isothioharn-*  
*stoffe*) als Hilfsstoffe 3, 399

— aus

Aminen 1, 363; 3, 530

Isothiocyanaten 1, 284; 3, 266

*Thioindoxylring* 1, 717; 2, 809

*Thioisochromane* 2, 562

*α-Thioketocarbonsäuren*

— aus

Aldehyden, Aufbau um 2 C-

Atome 3, 662

— Ausg. f.

*α-Ketocarbonsäureoxime* 3, 662

*Thioketone* (s. a. *4-Thiopyridone*)

— aus

Ketonen 3, 514

Kohlenwasserstoffen 2, 573

*Thiokohlensäuredisulfide*

— aus

Xanthaten 2, 531

- Thiolsäureester* (s. a.  $\beta$ -Chlorthiol-säureester)  
 — aus  
   Aethylenderivat 1, 457  
   Carbonsäurechloriden 2, 101  
 — Ausg. f.  
   Aldelhyde 3, 74  
   Alkohole 2, 101, 115  
   Mercaptane 1, 457  
*Thiolsäuren*  
 — aus  
   Carbonsäurechloriden 1, 491  
*Thionylchlorid*  $\text{HalC} \nabla \text{O}$ ; 1, 144, 395, 750; 2, 206, 518, 682  
*Thiophanring* 1, 558/9; 3, 499  
*Thiophenole*  
 — aus  
   Aminen 1, 717  
*Thiophenring* 1, 486; 2, 561  
*4-Thiopyridone*  
 — Ausg. f.  
   4-Alkylthiopyridiniumsalze 3, 495  
*Thiosulfate* s. Alkylthiosulfate  
*Thiosulfonsäuren* s. Alkaloid-thiosulfonsäuren  
*Thiouracile* 3, 323  
*Thiuroniumsalze* (s. a. Isothioharnstoffe)  
 — Ausg. f.  
   Kohlenwasserstoffe 2, 111  
 —, Spaltung 2, 844  
 — spezielle s.  
   p-Brombenzylthiuroniumsalze  
   Dioxyarylthioverbindungen  
 — von  
   Carbonsäuren 1, 791  
   Oxobisulfitverbindungen 1, 792  
*Tiemann* s. Reimer  
*Tiffeneau-Umlagerung* 1, 672  
*Titandioxyd* 1, 105  
*Titantetrachlorid* 3, 176  
*Tokopherol-Synthese* 1, 678; 2, 739  
*p-Toluolsulfonsäure* als Hilfsstoff 3, 164/5, 735  
*p-Toluolsulfonsäurechlorid*  
   als Hilfsstoff 3, 166  
*p-Toluolsulfonsäure-dichloramid*  
   s. Dichloramin-T  
*p-Toluolsulfonsäureester* 1, 125, 422; 2, 134  
 — Ausg. f.  
   Aether 3, 596  
   Amine 2, 353  
   Halogenide 1, 422; 2, 121, 505; 3, 455  
   Kohlenwasserstoffe, Synthese 3, 691  
   Phthalimide, subst. 2, 362  
 —, Spaltung 2, 6/7  
*Tosylierung* s. p-Toluolsulfonsäure-ester  
*Triäthylamin* als Hilfsstoff 2, 656; 3, 629, 685, 752  
*Trialkylsilylsulfate* 3, 106  
*Triarylmethane*  
 — aus  
   Diarylcarbinolen 2, 679  
*Triazafluorene* 3, 356  
*Triazene*  
 — aus  
   Arylaminen 1, 607  
*1,3,5-Triazine, Dihydro-*  
 — Ausg. f.  
   Pyrimidine 1, 765  
*1,2,4-Triazinring* 2, 370  
*1,3,5-Triazinring* 3, 349  
 — aus  
   Nitrilen 1, 285, 287; 3, 277  
*Triazol-o-dialdehyde* 1, 290  
*1,2,3-Triazole* (s. a. Osotriazole) 1, 262—4; 3, 258  
 — Ausg. f.  
   Carbazole 1, 614  
*1,2,4-Triazole* 3, 317, 380  
*Trichloracetophenon* zur Benzoylierung 2, 460  
*Trichlorbrommethan* (s. a. Polyhalogenalkane) als Hilfsstoff 3, 263  
*1,1,1-Trichlor-2,2-diphenyläthan*  
   (DT)-derivate 2, 677; 3, 650, 652  
*Triketone*  
 — Ausg. f.  
   Diketone 3, 759  
*Trimethincyanine* 2, 687/8  
*Trimethylbenzylammoniumhydroxyd* 3, 284, 495, 605  
*Triphenylmethylderivate* von  
   Alkoholen 1, 212/3, 216; 2, 249/50; 3, 212  
 —, Spaltung 1, 216; 2, 27; 3, 10  
*Triphenylmethylnatrium* als Hilfsstoff 2, 750  
*Trithiocarbonate*  
 — aus  
   Oxidoverbindungen 3, 512  
*Triton B* s. Trimethylbenzylammoniumhydroxyd  
*Trityl* s. Triphenylmethyl...  
*Tschitschibabin-Reaktion* 2, 341  
   Wanderung  
   Verseifung bei schwerverseifbaren  
*Tschugaeff*, Dehydratisierung über  
   Xanthate 1, 737  
*Ullmann-Fettvadjian'sche Acridinring-Synthese* 2, 638  
*Ullmann'sche Reaktion* 2, 445  
*Umacylierung* 3, 239



*Umesterung* 2, 277

*Umlagerung* (s. a. Allylumlagerung, Epimerisierung, Stellungswechsel)  $\curvearrowright$

—, cis-trans 3, 589

— von

Heterocyklen 2, 629

Oxidoverbindungen 2, 13

— zu konjugierten Mehrfachbindungen 2, 203, 495, 619, 624/5; 3, 590

— zum ar. System 2, 801

*Unterchlorigsäure* s. Hypohalogenite

*Unterphosphorigsäure* 1, 84/5

*Uracilring* 3, 404

*-Oeffnung* 3, 265

*Uramidoderivate* von Aminen 3, 746

—, Spaltung 3, 29

*Uretidione*

— aus

Isocyanaten 1, 286

— Ausg. f.

Biurete 1, 283

*Urethane*

— aus

Alkoholen 1, 247; 3, 124/5, 368

Aminen 3, 372

Carbonsäure-amiden 2, 337

-aziden 1, 247, 358, 389

-hydraziden 2, 336

Phenolen 3, 216

— Ausg. f.

Allophanate 3, 276

Amine 2, 53; 3, 28, 189

— spezielle s.

Carbobenzoxysterivate von Aminen

$\alpha$ -Cyanurethane

Nitrosourethane

*Uronsäuren*

— aus

Glykosiden 2, 189; 3, 148

*Vanadinpentoxyd* 1, 235; 3, 133

*-Aluminiumoxyd* 3, 84

*Verbindungen, ungesättigte*

s. Acetylen- u. Aethylenderivate

*Verdopplung des Molekülgerüsts*

s. Dimerisierung

*Veresterung* s. Carbonsäure-,

Sulfonsäure-ester

—, azeotrope 3, 164, 168

*Verschiebung* s. Umlagerung,

Verbindungen 2, 21

—, partielle 1, 3; 2, 29

— — von Säureamiden 3, 180

—, selektive 2, 52

*Verseifung* bei schwerverseifbaren

*Vinyläther*

— Ausg. f.

Acetale 3, 134

*Vinylalkohole* (s. a. Aldehyde)

— aus

Ketenen 3, 564

*Vinylcyanid* (s. a. Cyanäthylierung)

— Ausg. f.

Cyanäthyläther 2, 157/8

*Walden'sche Umkehrung* 3, 464

*Wanderung der Kohlenstoff-Doppelbindung* (s. a. Umlagerung) 2, 619/20, 801; 3, 592

*Wasserabspaltung* s. Dehydratisierung

*Wasseranlagerung* OC  $\downarrow$

*Wasserstoffperoxyd* OS  $\downarrow$  S; 1, 103, 135, 193, 245, 293; 2, 166, 170—2, 265, 297, 631; 3, 95a, 126, 274, 440

*Wieland'scher Abbau* von Gallensäuren 1, 752; 3, 733

*Willgerodt-Umlagerung* 1, 151/2; 2, 180/1; 3, 139, 141, 401

*Wismutverbindungen, metallorganische* 3, 540

*Wolff-Kishner-Reduktion* 1, 80—2; 2, 95—100; 3, 57

*Wurtz-Fittig-Synthese* 1, 633; 2, 710/a; 3, 669

*Xanthate*

— Ausg. f.

Acyloxanthate 2, 551

Thiokohlensäuredisulfide 2, 531

*Xanthene* 2, 636; 3, 163, 647

—, Octahydro- 3, 634

*Xanthine* 2, 440

*Xanthogenamide* s. Thiocarbaminsäureester

*Xenylcarbamate* 2, 323

*Zetzsche* s. Rosenmund

*Zink* HN  $\nabla$  O, HC  $\nabla$  O, CC  $\downarrow$  OC, CC  $\uparrow$  Hal; 1, 17/8, 40, 576; 2, 4, 145, 224, 386, 731, 821; 3, 30, 62, 70, 86, 186, 251, 461, 537, 539, 574

*-/Kupfer* 2, 736

*-Amalgam* HC  $\nabla$  O

*-alkyle* 1, 695

*-alkylhalogenide* 1, 696/7

*-chlorid* OC  $\nabla$  O, HalC  $\nabla$  O, CC  $\nabla$  O, CC  $\nabla$  Hal, CC  $\uparrow$  O; 1, 618, 620; 2, 547/8, 567, 606/7, 814, 838; 3, 328, 744

*-cyanid* 1, 616/7

*-dimethyl* 1, 695

*-salze* 3, 221

*Zinkstaub, verkupfert* 1, 67

*Zinn* 1, 267; 2, 570, 649

*-(II)-chlorid* 1, 25, 193; 2, 41/2, 109, 226, 304, 471; 3, 13, 59, 63, 190

*-(IV)-chlorid* 1, 584, 778—80; 2, 150, 672, 739, 751; 3, 424, 567



*Zinnverbindungen, metallorganische*  
3, 423/4

*Zucker s. Kohlehydrate*  
*Zuckersäuren, Acylierung* 3, 221

### *Zeitschriften-Abkürzungen*

A.	Liebig's Annalen der Chemie
A. ch.	Annales de Chimie
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society
Ar.	Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeu- tischen Gesellschaft
Ark. Kemi	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France
C. r.	Comptes rendus (Paris)
G.	Gazzetta Chimica Italiana
H.	Hoppe Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. org. Chem.	Journal of Organic Chemistry
J. pr.	Journal für praktische Chemie
M.	Monatshefte für Chemie
Org. Synth.	Organic Syntheses
R.	Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas
Soc.	Journal of the Chemical Society
Synth. Meth.	Synthetische Methoden der Organischen Chemie

Die übrigen Zeitschriften-Abkürzungen siehe Beilsteins Handbuch der organischen Chemie oder Chemical Abstracts

## Abkürzungen

A: . . . . .	Ausbeute	o. H. . . . .	ohne Hilfsstoffe
Ae. . . . .	Diäthyläther	prim. . . . .	primär
abs. . . . .	absolut	‰ig. . . . .	prozentig
äther. . . . .	ätherisch	Roh-A: . . . .	Rohausbeute
Alk. . . . .	Aethylalkohol	s. . . . .	siehe
alkal. . . . .	alkalisch	s. a. . . . .	siehe auch
alkoh. . . . .	alkoholisch	sd. . . . .	siedend
ar. . . . .	aromatisch	sek. . . . .	sekundär
at . . . . .	Atmosphäre	Smp. . . . .	Schmelzpunkt
Ausg. f. . . .	Ausgangsmaterial für (die Darst. von . . .)	stdg. . . . .	stündig
B: . . . . .	Beispiel	Stde. . . . .	Stunde
Bzl. . . . .	Benzol	Std. n. . . . .	Stunden
Chlf. . . . .	Chloroform	subst. . . . .	substituiert
D. . . . .	Dichte	symm. . . . .	symmetrisch
Darst. . . . .	Darstellung	Temp. . . . .	Temperatur
fl. . . . .	flüssig	tert. . . . .	tertiär
gesätt. . . . .	gesättigt	u. . . . .	und
Ggw. . . . .	Gegenwart	u. a. . . . .	und andere
konz. . . . .	konzentriert	ü. Z. . . . .	über Zwischenprodukte
Lsg. . . . .	Lösung	verd. . . . .	verdünnt
Min. . . . .	Minute	Verf. . . . .	Verfahren
Mitarb. . . .	Mitarbeiter	Vf. . . . .	Verfasser
Mitt. . . . .	Mitteilung	vgl. . . . .	vergleiche
ms. . . . .	meso	W. . . . .	Wasser
n. . . . .	normal	wss. . . . .	wäßrig
		W. B. s. . . . .	Weitere Beispiele siehe
		z. B. . . . .	zum Beispiel

## Zeichen

Abgabe	↑↑
Aufnahme	↓↓
Austausch	↕
Elektrolyse	↔

Ringschluß	○→○
Ringöffnung	○←○
Umlagerung	○→○

Bei mehrstufigen Synthesen beziehen sich eingeklammerte Ausbeuteangaben auf die unmittelbar vorhergehende Stufe.

## *English Key to the Index (Register)*

- |                                  |   |
|----------------------------------|---|
| Acetylation                      | <i>see under</i>                          |
| Acids, derivatives               | Acylierung                                |
| Acylacetic esters                | Carbonsäure-, Sulfonsäure-derivate        |
| Acylation                        | Acylessigester                            |
| C-Acyl exchange                  | Acylierung                                |
| Acylquinol ethers                | C-Acyl-Austausch                          |
| Addition                         | Acylhydrochinonäther                      |
| Alcohols                         | Anlagerung                                |
| Alicyclic compounds              | Alkohole                                  |
| Alkene oxides                    | Isocyclen                                 |
| Alkenes                          | Oxidoverbindungen                         |
| Alkoxides                        | Aethylenderivate                          |
| Alkylation                       | Alkoholate                                |
| Alkylideneacetoacetic esters     | Alkylierung                               |
| S-Alkylthioureas                 | Alkylidenacetessigester                   |
| Allyl rearrangement              | Isothioharnstoffe                         |
| Anhydrosugars                    | Allylumlagerung                           |
| Aromatic compounds               | Anhydrozucker                             |
| Arylation                        | Arylderivate, Isocyclen                   |
| Aspartic acids                   | Arylierung                                |
|                                  | Asparaginsäuren                           |
|                                  |   |
| Benzene ring system              | Benzolringsystem                          |
| Benzoylation                     | Acylierung                                |
| Bile acid derivatives            | Gallensäurederivate                       |
| Bismuth compounds                | Wismutverbindungen                        |
| Boric acid                       | Borsäure                                  |
| Boron fluoride                   | Borfluorid                                |
| Bromine                          | Brom                                      |
| Bromo-                           | Brom-                                     |
|                                  |   |
| Carbamates, carbamic acid esters | Urethane                                  |
| Carbethoxylation                 | Carbäthoxylierung                         |
| Carbohydrates                    | Kohlehydrate                              |
| Carbon dioxide                   | Kohlendioxyd                              |
| Carbonyl compounds               | Oxoverbindungen                           |
| Carboxylic acid-                 | Carbonsäure-                              |
| Carboxylic acid halides          | Carbonsäure-bromide, -chloride, -fluoride |
|                                  | Carbonsäuren, verzweigte                  |
| Carboxylic acids, branched       | Sulfopersäure                             |
| Caro's acid                      | Kettenverlängerung                        |
| Chain lengthening                | Tschitschibabin                           |
| Chichibabin                      | Chlor                                     |
| Chlorine                         | Chlor-                                    |
| Chloro-                          | Chloressigsäure                           |
| Chloroacetic acid                | Chrom                                     |
| Chromium                         | Tschugaeff                                |
| Chugaeff                         | Spaltung                                  |
| Cleavage                         | Verbindungen                              |
| Compounds                        | Kupfer                                    |
| Copper                           | Cumarin                                   |
| Coumarin                         | Kupplung                                  |
| Coupling                         |   |

Cyanogen bromide	<i>see under</i>
Cyclic ethers	Bromcyan
Cyclization	Aether
	Ringschluß
Deacylation	Verseifung
Degradation	Abbau
Dehydration	Dehydratisierung
Dehydrogenation	Dehydrierung
Diazo coupling	Diazokupplung
Displacement	Umlagerung, Wanderung
Disulfurdicarbothionates	Thiokohlensäuredisulfide
Earths, alkaline	Erdalkalien
Elimination	Abspaltung
Epoxides	Oxidverbindungen
Esterification	Veresterung
Ether	Aether
Ethynyl derivatives	Acetylderivate
Ethyl-	Aethyl-
Exchange	Austausch
Ferric, Ferrous	Eisen
Formic acid	Ameisensäure
Glycerols	Glycerine
Halogen compounds	Halogenide
Heterocyclic compounds	Heterocyclen
Hydrazoic acid	Stickstoffwasserstoffsäure
Hydrocarbons	Kohlenwasserstoffe
Hydrogenation	Hydrierung
Hydrogen fluoride	Fluorwasserstoffsäure
Hydrogen halide	Halogenwasserstoff
Hydrogen iodide	Jodwasserstoffsäure
Hydrogen peroxide	Wasserstoffperoxyd
Hydrogen sulfide	Schwefelwasserstoff
Hydrolysis	Hydrolyse, Verseifung
Hydroxy-	Oxy-
Hypohalites	Hypohalogenite
Hypophosphorous acid	Unterphosphorigsäure
Introduction of functional groups	Austausch von Wasserstoff
Iod-	Jod-
Iodine	Jod
Iodine bromide	Bromjod
Iodine monochloride	Chlorjod
Iron	Eisen
Isocyclic compounds	Isocyclen
Isothiureas	Isouthioharnstoffe
Lead	Blei
Manganese	Mangan
Mercury	Quecksilber



Migration  
Molecular compounds

Nitric acid  
Nitrogen  
Nitrous acid esters  
Nucleus

Oxidation

Peracetic acid  
Perbenzoic acid  
Peroxymonosulfuric acid  
Phosphonic acids  
Polymerization  
Position shift  
Potassium  
Pyruvic acids

Quin-

Racemates  
Rare earths  
Rearrangement  
Removal  
Replacement  
Ring closure  
Ring contraction  
Ring enlargement  
Ring opening

Saccharic acids  
Side chains  
Separation  
Silica  
Sodium  
Sodium ethoxide  
Stannic, Stannous  
Sugars  
Sulfamic acids  
Sulfur  
Sulfur monochloride  
Synthesis

Thiourea  
Tin  
Transacylation  
Transesterification  
Triple bond

Urea  
Uric acids

*see under*  
Wanderung  
Molekülverbindungen

Salpetersäure  
Stickstoff  
Salpetrigsäureester  
Kern

Oxydation

Peressigsäure  
Benzopersäure  
Sulfopersäure  
Aethylenphosphinsäuren  
Polymerisierung  
Stellungswechsel  
Kalium  
Brenztraubensäuren

Chin-

Razemate  
Seltene Erden  
Umlagerung  
Abspaltung  
Austausch  
Ringschluß  
Ringverengung  
Ringerweiterung  
Ringöffnung

Zuckersäuren  
Seitenketten  
Spaltung  
Siliciumdioxid  
Natrium  
Natriumäthylat  
Zinn  
Kohlehydrate  
Sulfaminsäuren  
Schwefel  
Chlorschwefel  
Aufbau

Thioharnstoff  
Zinn  
Umacylierung  
Umesterung  
Acetylanderivate

Harnstoff  
Harnsäuren

## Systematische Uebersicht

Reaktions- zeichen	Seite	Reaktions- zeichen	Seite	Reaktions- zeichen	Seite
HO ↓ HC	1	OÜ ↓ OÜ	55	NC ↓ ON	131
HO ↓ O	1	OÜ ↓ OC	56	NC ↓ OC	131
HO ↓ ON	1	OÜ † H	56	NC ↓ NN	132
HO ↓ OC	1	OÜ † Hal	56	NC ↓ NC	132
HO † N	1	OÜ † C	57	NC ↓ SC	137
HO † Hal	2	OC ↓ HO	58	NC ↓ CC	137
HO † S	2	OC ↓ HC	58	NC ↷ HN	141
HO † C	3	OC ↓ OO	59	NC ↷ ON	141
HO ↑ O	7	OC ↓ ON	60	NC ↷ OC	141
HN ↓ ON	8	OC ↓ OC	60	NC ↷ NS	142
HN ↓ NN	8	OC ↓ NC	63	NC ↷ CC	142
HN ↓ NC	9	OC ↓ CC	65	NC † H	143
HN † O	9	OC ↷ HO	71	NC † O	148
HN † N	13	OC ↷ HC	71	NC † N	172
HN † S	13	OC ↷ ON	73	NC † Hal	174
HN † C	14	OC ↷ OC	73	NC † S	188
HS † Hal	18	OC ↷ NC	74	NC † C	190
HS † C	18	OC ↷ CC	74	NC ↑ H	193
HC ↓ OC	19	OC † H	75	NC ↑ O	194
HC ↓ NC	23	OC † O	79	NC ↑ N	196
HC ↓ CC	24	OC † N	88	NC ↑ Hal	197
HC ↷ OC	28	OC † Hal	97	NC ↑ S	198
HC † O	29	OC † S	109	NC ↑ C	199
HC † N	34	OC † C	111	HalHal ↓ Hal	200
HC † Hal	36	OC ↑ H	116	HalS † H	201
HC † S	39	OC ↑ O	118	HalS † O	201
HC † C	41	OC ↑ N	119	HalS † S	201
HC ↑ O	44	OC ↑ Hal	119	HalS † C	202
HC ↑ N	46	OC ↑ C	119	HalÜ † O	202
HC ↑ C	46	NN † H	121	HalÜ † Hal	203
ON ↓ N	49	NN † O	123	HalÜ † C	203
ON † H	50	NN † N	124	HalC ↓ OC	203
ON † O	51	NN † C	125	HalC ↓ NC	204
ON † N	51	NN ↑ H	125	HalC ↓ CC	204
ON ↑ H	52	NN ↑ O	126	HalC † H	206
OHal ↓ Hal	52	NN ↑ C	126	HalC † O	213
OHal † Hal	52	NHal † H	127	HalC † N	221
OS ↓ HO	53	NS † O	128	HalC † Hal	223
OS ↓ S	53	NS † Hal	128	Hal † S	224
OS † Hal	54	NÜ † H	130	HalC † C	225
OS † C	55	NÜ † Hal	130	SS ↓ S	226

Reaktions- zeichen	Seite	Reaktions- zeichen	Seite	Reaktions- zeichen	Seite
SS $\nleftrightarrow$ C	226	ÜC $\downarrow$ CC	247	CC $\nleftrightarrow$ S	319
SS $\uparrow$ H	227	ÜC $\nleftrightarrow$ H	247	CC $\nleftrightarrow$ C	319
SÜ $\nleftrightarrow$ O	227	ÜC $\nleftrightarrow$ O	248	CC $\uparrow$ H	324
SC $\downarrow$ OC	227	ÜC $\nleftrightarrow$ N	249	CC $\uparrow$ O	328
SC $\downarrow$ NC	228	ÜC $\nleftrightarrow$ Hal	250	CC $\uparrow$ N	343
SC $\downarrow$ SC	228	ÜC $\nleftrightarrow$ S	252	CC $\uparrow$ Hal	345
SC $\downarrow$ CC	229	ÜC $\nleftrightarrow$ C	252	CC $\uparrow$ S	351
SC $\curvearrowright$ NS	232	CC $\downarrow$ HC	253	CC $\uparrow$ C	351
SC $\nleftrightarrow$ H	232	CC $\downarrow$ OC	253	EIN $\uparrow$ H	353
SC $\nleftrightarrow$ O	235	CC $\downarrow$ NC	261	EIN $\uparrow$ O	354
SC $\nleftrightarrow$ N	237	CC $\downarrow$ SC	264	EIN $\uparrow$ C	354
SC $\nleftrightarrow$ Hal	239	CC $\downarrow$ CC	264	ElHal $\uparrow$ O	355
SC $\nleftrightarrow$ C	244	CC $\curvearrowright$ HC	269	ElÜ $\uparrow$ O	355
SC $\uparrow$ H	244	CC $\curvearrowright$ OC	272	ElÜ $\uparrow$ Hal	355
SC $\uparrow$ S	245	CC $\curvearrowright$ NC	273	ElC $\uparrow$ H	356
SC $\uparrow$ C	245	CC $\curvearrowright$ HalC	274	Het $\downarrow$ N	356
ÜÜ $\nleftrightarrow$ O	245	CC $\curvearrowright$ CC	274	Het $\downarrow$ Hal	358
ÜÜ $\nleftrightarrow$ Hal	246	CC $\nleftrightarrow$ H	274	Het $\downarrow$ S	358
ÜÜ $\nleftrightarrow$ C	246	CC $\nleftrightarrow$ O	276	Het $\nleftrightarrow$	358
ÜÜ $\uparrow$ Hal	246	CC $\nleftrightarrow$ N	302	So	359
ÜC $\downarrow$ HalC	247	CC $\nleftrightarrow$ Hal	307		

**Hochleistungs-Eindampfanlagen**  
mit und ohne Thermokompression

**Vakuum-Destillations-Anlagen**

**Einrichtungen für die Lack- und Firnisindustrie**

**Trocknungseinrichtungen**  
mit Lüftung und unter Vakuum arbeitend

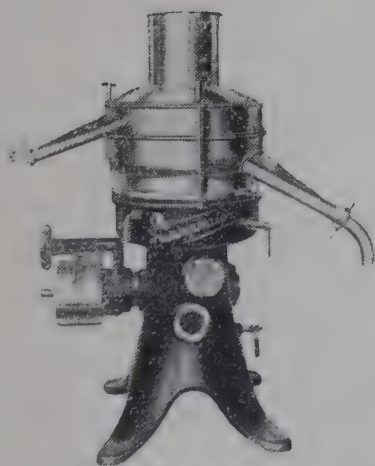
**Kombinierte Vakuum-Desinfektions- und  
Entwesungsanlagen**

**Beheizung industrieller Apparate mit Dowtherm**  
bis 360° C

**Verschraubungen aus Chromnickelstahl**

Kessel, Apparate und Rohrleitungen in Flußeisen, rostfreien und  
plattierten Stählen, Kupfer, Aluminium, Reinnickel usw.

**HCH. BERTRAMS AG., BASEL 13**



Die

*Triumphator*

## **Feinklär-Zentrifuge**

für Oel-, Lack- und Farben-Fabriken,  
sowie für die chemische Industrie.

Beste in- und ausländische Referenzen!

Kostenlose und unverbindliche Beratung

**MASCHINENFABRIK CHAM A.G., CHAM**



## BEZUGSQUELLENVERZEICHNIS

---

### **Analysenwaagen**

Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstraße 45, Zürich  
Max Keller, Waagenfabrik, Kräuelgasse 9, Zürich  
E. Mettler, Küssnacht, Verkaufsbureau Zürich, Pelikanstraße 19

### **Anlagen und Apparate für die chem. Nahrungsmittel- und Getränke-Industrie**

Hch. Bertrams A.-G., Vogesenstraße 101, Basel

### **Durchflussmesser**

Dr. H. Müller, Ing., Scheuchzerstraße 71, Zürich

### **Hochvakuum-Technik**

Novelectric A.-G., Claridenstraße 25, Zürich

### **Glasgeräte**

Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstraße 45, Zürich

### **Klimaanlagen**

Paul Schenk, „Im Schermen“, Ittigen (Bern)

### **Kolorimeter**

A.-G. für Meßapparate, Bundesgasse 33, Bern

### **Laborwaagen**

Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstraße 45, Zürich  
Max Keller, Waagenfabrik, Kräuelgasse 9, Zürich  
E. Mettler, Küssnacht, Verkaufsbureau Zürich, Pelikanstraße 19

### **Lack-Zentrifugen**

Maschinenfabrik Cham A.-G., Cham

### **Luftbefeuchter**

Paul Schenk, „Im Schermen“, Ittigen (Bern)

### **Meßgeräte (elektr.)**

A.-G. für Meßapparate, Bundesgasse 33, Bern

### **Mikroskope**

A.-G. für Präzisionsmechanik, Alpenstraße 12, Zug

### **Mikrotome**

A.-G. für Präzisionsmechanik, Alpenstraße 12, Zug

### **Rührwerke**

Dr. H. Müller, Ing., Scheuchzerstraße 71, Zürich  
Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstraße 45, Zürich

### **Säure-Pumpen**

WEKA GmbH, Wetzikon

### **Vibrationsförderer (elektr.)**

Max Keller, Waagenfabrik, Kräuelgasse 9, Zürich

### **Vibrationsrührwerke**

Chemie-Apparatebau A.-G., Scheuchzerstraße 71, Zürich

### **Zentrifugen**

A.-G. für Präzisionsmechanik, Alpenstraße 12, Zug  
Dr. N. Gerber Sohn & Co., Nüscherstraße 45, Zürich

# Fortschritte der Biochemie

1938-1947

von Prof. Dr. F. Haurowitz

VIII und 364 Seiten mit 5 Abbildungen. 1948. Preis sFr. 40.—

Das Werk ist eine Fortsetzung der vom gleichen Verfasser in den Jahren 1925, 1931 und 1938 herausgegebenen Fortschrittsberichte gleichen Titels. Es vermittelt Medizinern, Chemikern, Pharmazeuten, Biologen und Naturwissenschaftlern die bedeutenden Fortschritte der Biochemie des Menschen und der Tiere von 1938 bis 1947 und enthält über 2200 Literaturzitate!

Die neuen Forschungsergebnisse sind möglichst elementar dargestellt und das Neue stets vom Bekannten ausgehend aufgebaut, um das Verständnis zu erleichtern. — Berücksichtigung fand erstmals die Thermodynamik in einem besonderen Kapitel, was sicher allgemein begrüßt werden wird.

Auch dieser Band stellt wieder einen aufschlußreichen Querschnitt durch die gesamte biochemische Forschung der letzten Jahre dar.

## Aus dem Inhalt:

I. Verwendung von Isotopen in der Biochemie. II. Verteilung der Mineralstoffe. III. Bildung organischer Substanzen aus anorganischen Verbindungen. IV. Kohlehydrate. V. Polysaccharidsäuren, Aminopolysaccharide und Glukoproteide. VI. Konstitution und Stoffwechsel der Fettsäuren und ihrer Verbindungen. VII. Karotinoide. VIII. Sterine und Steroide. IX. Chemie der Proteine. X. Eiweißstoffwechsel. XI. Der Blutfarbstoff und seine Derivate. XII. Hormonproteine. XIII. Vitamine und Wachstumsstoffe. XIV. Bakterielle und pflanzliche Wirkstoffe. XV. Nukleinsäuren und ihre Derivate. XVI. Zwischenmolekulare Kräfte in der lebenden Substanz. XVII. Hydrolasen. XVIII. Oxydoreduktionen. XIX. Thermodynamik und Kinetik bei biochemischen Reaktionen. XX. Chemie der Muskelkontraktion. XXI. Chemie der Nervenregung. XXII. Immunochemie. XXIII. Zytochemie. XXIV. Methodik.

*Schweiz. Med. Wochenschr.* (Nr. 46, 1948): «Der vorliegende Band, der die wesentlichen Ergebnisse der physiologischen Chemie während des vergangenen Jahrzehnts in einem Bande von beschränktem Umfang zusammenfaßt, wird einem weiten Kreis von Interessenten sehr willkommen sein. Bei einer derartigen Publikation besteht die wesentliche Leistung in der geeigneten Auswahl aus der Überfülle des vorhandenen Stoffes. Der Verfasser hat diese Auswahl mit großer Sachkenntnis getroffen. Man vermißt in seinem Bericht keine der wichtigen Fragen, mit denen sich die biochemische Forschung in neuerer Zeit befaßt hat. In den einzelnen Kapiteln ist auf einem Minimum von Seiten ein großes Material zu einer gut lesbaren Darstellung verarbeitet worden.»

*Il Farmaco* (Anno 3º, N. 5): «L'A. ha assolto brillantemente l'arduo compito di riassumere in poco spazio una mole così considerevole dei lavori in forma piana e comprensibile, coordinando in modo organico e logico le ricerche eseguite nei diversi campi dando al lettore un quadro aggiornato e completo delle moderne conoscenze sui vari argomenti. Ottima e molto curata la veste tipografica.»

BASEL (Schweiz)

S. KARGER

NEW YORK



Structure et Activité Pharmacodynamique des

# Médicaments du Système Nerveux Végétatif

Adrénaline, Acétylcholine, Histamine et leurs Antagonistes

par D. Bovet et F. Bovet-Nitti

Institut Pasteur, Paris — Istituto Superiore di Sanità, Roma

849 pages avec 32 figures. 1948. sFr. 85.—

*Extrait de la table des matières :*

I. L'adrénaline et les substances sympathomimétiques. II. Les poisons sympatholytiques, antagonistes de l'Adrénaline. III. La fonction parasympathomimétique de l'Acétylcholine et les poisons muscariniques. IV. L'Esérine et les inhibiteurs de la choline-estérase. V. L'Atropine et les substances parasympatholytiques. VI. La fonction synaptique de l'Acétylcholine et les poisons nicotiniques et curarisants. VII. L'Histamine et les poisons histaminiques. VIII. Antagonistes de l'Histamine et Antihistaminiques.

*Confinia Neurologica* (IX, 1949): «The authors who collaborated with Fourneau at the Pasteur Institute of Paris for 16 years are extremely well qualified for this task and have presented a very lucid outline, stressing the importance of the chemical structure for the pharmacodynamic activity. This volume deserves the most careful study not only by research workers but by all who are interested in the numerous practical applications of these drugs.»

*Revue Suisse de Pathologie et de Bactériologie* (Vol. XII, N° 2): «... Ce bref résumé ne peut donner qu'une idée incomplète de la richesse de ce livre qui est certainement un des ouvrages les plus importants parus récemment en médecine. Il se base non seulement sur une connaissance approfondie de la littérature, mais encore sur de nombreux travaux personnels, en partie inédits, et le lecteur retrouvera à chaque page l'idée maîtresse des auteurs selon laquelle les rapports entre la constitution chimique des corps et leur action sont l'aboutissement et la justification de toute recherche pharmacodynamique.»

*Bollettino Chimico Farmaceutico* (Anno 88, Num. 5—6, 15/30 Marzo 1949): «... Bovet in questo nuovissimo volume ha raccolto sì può dire tutto quanto è stato pubblicato sull'argomento con una ammirevole concisione e precisione: tavole, quadri sinottici e diagrammi fissano di frequente in maniera direi plastica le varie tappe ed i vari gradi attraverso cui gli studiosi sono giunti a conclusioni che ormai sono ritenute incontroverse.

... L'importanza dell'opera richiedeva una particolare cura editoriale e tipografica, cui la casa Karger ha brillantemente assolto con molta signorilità e precisione.»

*Journal de Genève* (13 janvier 1949): «C'est sous ce titre que vient de paraître un ouvrage d'une rare valeur qui marquera une date dans l'histoire de la physiologie et de la pharmacodynamie.»

BALE (Suisse)

S. KARGER

NEW YORK

